

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

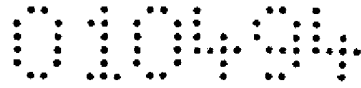
(21) Anmeldenummer: A 9206/2011 (51) Int. Cl. : **C23F 11/00** (2006.01)  
(86) PCT-Anmeldenummer PCT/US2011/036451 **E21B 43/22** (2006.01)  
(22) Anmeldetag: 13.05.2011  
(43) Veröffentlicht am: 15.02.2013

(30) Priorität:  
13.05.2010 US 334418 beansprucht.

(73) Patentanmelder:  
BAKER HUGHES INCORPORATED  
77210 Houston (US)

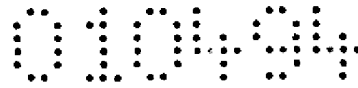
(54) **Verhinderung oder Abschwächung von durch Verbrennungsgas hervorgerufener Stahlkorrosion**

(57) Die Gewinnung von Öl und Erdgas aus unterirdischen Öl- und Erdgaslagerstätten unter Verwendung von Gasinjektionen kann ein zusätzlicher Zweck für die Abscheidung und Speicherung von Kohlendioxid sein. Dies kann dort erfolgen, wo das für die Gasinjektion zugeführte Gas wenigstens teilweise Kohlendioxid aus einem Verfahren zum Abscheiden und Speichern von Kohlendioxid ist. Die Korrosion von Stahl in einem Gastransportsystem aufgrund der Anwesenheit von Kohlendioxid, Wasser und Sauerstoff kann verhindert oder zumindest abgeschwächt werden durch die Verwendung eines Korrosionsinhibitors, der die Stahlkorrosion in Anwesenheit von Sauerstoff und Kohlendioxid verhindert oder abschwächt. Die Korrosionsinhibitoren können Alkylbernsteinsäuren, Alkylbernsteinsäureanhydride und trimere Säuren umfassen.



### **(57) Zusammenfassung**

Die Gewinnung von Öl und Erdgas aus unterirdischen Öl- und Erdgaslagerstätten unter Verwendung von Gasinjektionen kann ein zusätzlicher Zweck für die Abscheidung und Speicherung von Kohlendioxid sein. Dies kann dort erfolgen, wo das für die Gasinjektion zugeführte Gas wenigstens teilweise Kohlendioxid aus einem Verfahren zum Abscheiden und Speichern von Kohlendioxid ist. Die Korrosion von Stahl in einem Gastransportsystem aufgrund der Anwesenheit von Kohlendioxid, Wasser und Sauerstoff kann verhindert oder zumindest abgeschwächt werden durch die Verwendung eines Korrosionsinhibitors, der die Stahlkorrosion in Anwesenheit von Sauerstoff und Kohlendioxid verhindert oder abschwächt. Die Korrosionsinhibitoren können Alkylbernsteinsäuren, Alkylbernsteinsäureanhydride und trimere Säuren umfassen.



## **VERHINDERUNG ODER ABSCHWÄCHUNG VON DURCH VERBRENNUNGSGAS HERVORGERUFENER STAHLKORROSION**

**ERFINDER: RAMACHANDRAN, Sunder; JOVANCICEVIC, Vladimir; BABIĆ-SAMARDŽIJA, Ksenija und NGUYEN, Ha M.**

### **HINTERGRUND**

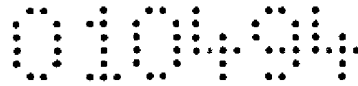
#### **1. Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung betrifft die Verhinderung oder Abschwächung von durch Verbrennungsgas hervorgerufener Stahlkorrosion. Die Erfindung betrifft insbesondere die Verhinderung oder Abschwächung von Korrosion bei der Abscheidung und Sequestration von Kohlendioxid oder bei verstärkter Ölgewinnung.

#### **2. Hintergrund der Erfindung**

[0002] Unter Abscheidung und Sequestration von Kohlenstoff (CCS) versteht man das Verfahren zur Ableitung von Kohlendioxid, das sonst in die Atmosphäre freigesetzt würde. Bei bestimmten Anwendungsformen umfasst CCS die Verwertung des abgeleiteten Kohlendioxids in der Industrie- und Nahrungsmittelproduktion. Bei anderen Anwendungsformen kann das Kohlendioxid zur Verdrängung von Methan aus Kohle in unterirdischen Kohleflözen verwendet werden. Bei weiteren Anwendungsformen kann das Kohlendioxid zur Reaktivierung unterirdischer Erdöl- und Erdgaslagerstätten verwendet werden (verstärkte Erdölgewinnung). Bei noch weiteren Anwendungsformen kann das Kohlendioxid bloß unterirdisch gelagert werden wie z.B. in Salzformationen und erschöpften Erdöl- und Erdgaslagerstätten.

[0003] Riesige Mengen an Kohlendioxid können entsprechend diesen Methoden gelagert werden. Man nimmt z.B. an, dass eine so hohe Menge wie 12.000 Milliarden Tonnen



Kohlendioxid während verstärkter Ölgewinnung zum Einsatz gelangen können. Bekannte tiefe Salzlagerstätten können bis zu 10.000 Milliarden Tonnen Kohlendioxid aufnehmen.

### **Zusammenfassung**

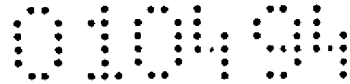
[0004] Gemäß einem Aspekt besteht die Erfindung in einem Verfahren zur Erdöl- und Erdgasgewinnung aus unterirdischen Erdöl- und Erdgaslagerstätten nach dem Gastreibverfahren, wobei Kohlendioxid zumindest teilweise aus einem CCS-Verfahren stammt und die Verbesserung den Einsatz eines wirksamen Korrosionsinhibitors unter Verhinderung oder Abschwächung der Stahlkorrosion in Anwesenheit von Sauerstoff umfasst.

[0005] Gemäß einem anderen Aspekt besteht die Erfindung in einem CCS-Verfahren, wobei die Verbesserung den Einsatz eines wirksamen Korrosionsinhibitors unter Verhinderung oder Abschwächung der Stahlkorrosion in Anwesenheit von Sauerstoff umfasst.

### **Beschreibung**

[0006] Gemäß einer Ausführungsform stellt die Erfindung eine Verbesserung der verstärkten Erdöl- und Erdgasgewinnung dar. Die verstärkte Erdölgewinnung (EOR) umfasst Methoden, wonach aus einer Lagerstätte mehr Erdöl gefördert werden kann, als das mit Hilfe natürlich vorkommender Antriebsmechanismen (Drivemechanismen) wie Lösungsgasdrive (Fluidexpansion) oder durch Einspritzen von Wasser möglich ist. EOR umfasst die Zufuhr künstlicher bzw. zusätzlicher Kräfte bzw. Energie in die Lagerstätte zur Unterstützung der natürlichen Drivemechanismen. EOR kann auf jeder Stufe des Produktionszyklus erfolgen, obwohl es gewöhnlich auf sekundäre oder tertiäre Aspekte beschränkt ist. Einige EOR-Typen umfassen das Wasserfluten, das Gasfluten, die Dampfeinspritzung und die CO<sub>2</sub>-Einspritzung.

[0007] Die Planung eines EOR-Projekts erfordert eine akribische Beachtung der verschiedenen Faktoren, welche die Auswahl eines Kandidaten für das EOR beeinflussen. Obwohl die EOR-Technik für die verstärkte Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus einer Produktionslagerstätte überaus geeignet ist, stellt sie jedoch nicht immer eine kommerziell realisierbare Option dar. Gewöhnlich folgt die Bewertung des EOR-Potentials von in Frage kommenden Lagerstätten unter Anwendung klassischer Lagerstättentechnik. Ingenieure



quantifizieren das EOR-Potential eines Erdölfeldes unter Einsatz numerischer Methoden und Verwendung feldspezifischer Daten. Dieses Verfahren kann sehr zeitaufwändig sein und führt oft zu ungenauen bzw. unvollständigen Ergebnissen. Im Sinne der vorliegenden Anmeldung bedeutet „Gasfluten“ das Einspritzen von Gas für den Zugang zum Erdöl, das einer Wasserflutung nicht zugänglich ist.

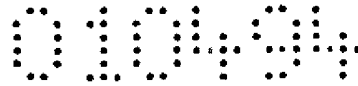
[0008] Bei bestimmten Anwendungsformen der erfindungsgemäßen Methoden erfolgt abwechselnd CO<sub>2</sub>-Fluten und Wasserfluten. Zusammen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann jedes Verfahren zum Einsatz gelangen, das einem Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet der Gasflutung, einschließlich abwechselnd mit Wasserflutung, verwendet werden.

[0009] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei dieses das Gasfluten umfasst, umfasst das verwendete Gas CO<sub>2</sub> aus einem CCS-Verfahren. Das gesamte zugeführte Flutungsgas kann CCS-CO<sub>2</sub> sein oder es kann zusätzliche Gasströme wie, ohne darauf beschränkt zu sein, Stickstoff, Erdgas und dergleichen umfassen.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch zusammen mit CCS-Verfahren durchgeführt werden. Während eines CCS-Prozesses können Abgase aus der Verbrennung von Erdgas, Kohle, Diesel, Heizöl und sogar von Bioheizölen abgeschieden werden. Dieses Abgas enthält dann CO<sub>2</sub> oder in den meisten Fällen auch Stickstoff oder gegebenenfalls erhebliche Mengen an Sauerstoff. Es kann auch Wasser vorliegen. Das Gemisch aus Wasser, Sauerstoff und CO<sub>2</sub> kann für den Stahl stark korrodierend sein.

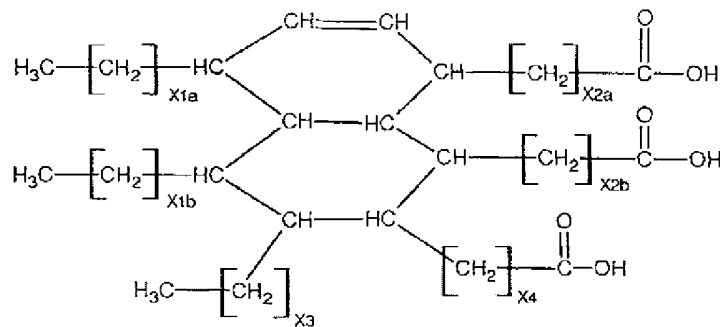
[0011] Leider ist Stahl das Material der Wahl beim Transport von CCS-CO<sub>2</sub> zu den Orten, wo es zum Einsatz gelangt, d.h. im Bohrloch oder bei der Produktion von Nahrungsmitteln oder Industriestoffen. Trotz des Korrosionsproblems kommen aufgrund der hohen Kosten andere Werkstoffe wohl nicht in Frage. Es wäre z.B. zu teuer, für das Transportsystem Glasfasern oder hochlegierten Stahl zu verwenden, der korrosionsbeständig sein könnte.

[0012] Im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck „Transportsystem“ ein beliebiges System zum Transport von CCS-CO<sub>2</sub> vom Abscheidungsort bis an den Ort der Speicherung (Sequestration) oder bis zum Endeinsatz. Ein Beispiel für ein solches Transportsystem sind Pipelines, Einpresssonden und bestimmte Ausführungsformen im



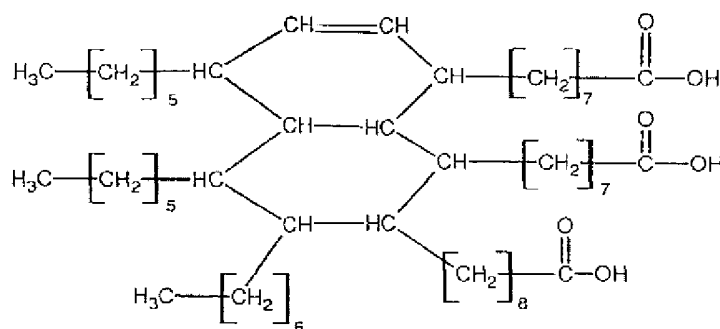
Zusammenhang mit Anlagen für die Erdöl- und Erdgasproduktion. Gemäß einer Ausführungsform wird der Korrosionsinhibitor unmittelbar an der Rohrleitung der Einpresssonde verwendet. Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird der Korrosionsinhibitor auch an der Rohrleitung der Fördersonde verwendet. Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst den Einsatz eines Inhibitors an der Einpress- oder an der Fördersonde, jedoch nicht an beiden gleichzeitig.

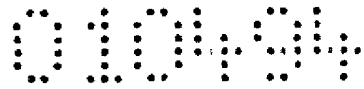
[0013] Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Korrosionsinhibitor dem Transportsystem für CCS-CO<sub>2</sub> zugeführt. Der Korrosionsinhibitor kann aus einer eine trimere Säure umfassenden Formulierung hergestellt werden. Trimere Säuren haben die allgemeine Formel:



worin X1a, X1b, X2a, X2b, X3 und X4 0 oder eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis ca. 10 bedeuten.

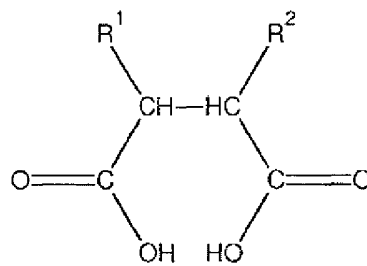
[0014] Die trimeren Säuren können hergestellt werden durch Mischen einer mehrfach ungesättigten Carbonsäure mit einer Carbonsäure mit einer einzigen Ungesättigtheit in Anwesenheit eines Katalysators. Gemäß einer Ausführungsform hat die trimere Säure z.B. die Formel:



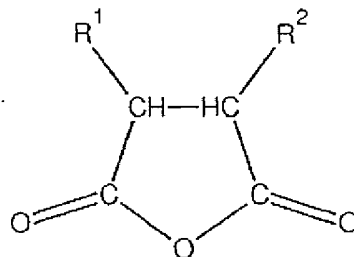


[0015] Gemäß einer anderen Ausführungsform kann die trimere Säure hergestellt werden mit einer Formulierung, die mehrere Säuren umfasst bei einer Struktur, worin X1a, X1b, X2a, X2b, X3 und X4 unterschiedliche Bedeutungen haben.

[0016] Gemäß einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der Korrosionsinhibitor hergestellt werden unter Verwendung von Bernsteinsäuren und/oder alkylsubstituierten Bernsteinsäureanhydriden. Diese Verbindungen haben die allgemeinen Formeln:

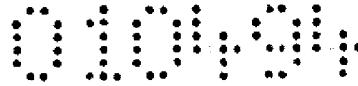


und



worin  $R^1$  und  $R^2$  gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen haben können und Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit ca. 6 bis ca. 24 C-Atomen darstellen, jedoch nicht beide Wasserstoff bedeuten, und die Gesamtzahl an C-Atomen für  $R^1$  und  $R^2$  zusammen höchstens 24 beträgt. Gemäß einer Ausführungsform umfasst z.B. das Additiv Nonylbernsteinsäureanhydrid. Gemäß einer anderen Ausführungsform wird das Additiv unter Verwendung von Dodecylbernsteinsäure hergestellt.

[0017] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren können auch Gemische der trimeren Säure mit Alkylbernsteinsäuren und Anhydriden verwendet werden. Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden z.B. zur Herstellung der alkylsubstituierten Bernsteinsäure Naturfette verwendet. Der erhaltene Korrosionsinhibitor



weist eine Hauptkomponente auf, jedoch auch mehrere andere Oligomere. Gemäß einer anderen Ausführungsform wird ein Gemisch aus einer trimeren Säure und Dodecylbernsteinsäure verwendet. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein beliebiges Gemisch dieser Verbindungen verwendet werden mit der Maßgabe, dass das Gemisch Stahlkorrosion in Anwesenheit von CO<sub>2</sub>, Wasser und Sauerstoff wirksam verhindert oder abschwächt.

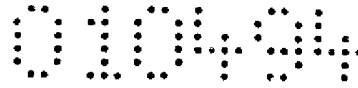
[0018] Die erfindungsgemäß geeigneten Korrosionsinhibitoren können auch noch andere Verbindungen umfassen. Sie können z.B. Lösungsmittel, Dispergatoren, Stabilisatoren usw. umfassen. Zusammen mit den erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren kann jede zusätzliche Verbindung verwendet werden, die einem Durchschnittsfachmann auf dem vorliegenden Gebiet der Technik für geeignet erscheint.

[0019] Die Korrosionsinhibitoren können auch einem Verbrennungsgastransportsystem zugesetzt werden, wobei man sich eines beiliegenden, einem Durchschnittsfachmann auf dem vorliegenden Gebiet der Technik als geeignet erscheinenden Verfahrens bedient. Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Korrosionsinhibitor als Nebel dem Verbrennungsgas beim Eintritt in das Transportsystem zugeführt. Gemäß einer anderen Ausführungsform wird der Korrosionsinhibitor – auch hier in Nebelform – in einer Tiefe von 100 bis 1000 m zugeführt.

[0020] Gemäß einer anderen Ausführungsform kann der Korrosionsinhibitor als flüssige Masse zugeführt werden. So z.B. kann eine Masse aus flüssigem Inhibitor der Rohrleitung eines Bohrlochs bzw. einer Pipeline in einer für die Beschichtung der Rohrleitung bzw. Pipeline ausreichenden Menge zugeführt werden. Eine derartige Behandlung kann täglich, wöchentlich, monatlich oder sogar vierteljährlich wiederholt werden. Bei bestimmten Ausführungsformen wird die Flüssigkeit kontinuierlich zugeführt.

### **Beispiele**

[0021] Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustrierung der Erfindung. Die Beispiele zielen nicht auf die Einschränkung des Erfindungsumfangs ab und sollten nicht so verstanden werden. Die Mengen sind in Gewichtsteilen bzw. Gewichts-%, wenn nicht anders angegeben, angeführt.



### Beispiel 1

[0022] Korrosionstests wurden durchgeführt bei 177 °F in einer „sparged beaker“-Apparatur unter Atmosphärendruck mit einem Gas, bestehend aus 8,33 mol.-% Sauerstoff und 91,67 mol.-% CO<sub>2</sub> (Testgas Nr. 1). Die Korrosionsgeschwindigkeit wurde anhand des Linearpolarisationswiderstandes (LPR) gemessen. Getestet wurde die Korrosionsinhibitorformulierung. Der Korrosionsinhibitor A ist ein Gemisch aus 15 % Dodecylbernsteinsäure und 20 % trimere Säure, gelöst in einem aromatischen Lösungsmittel.

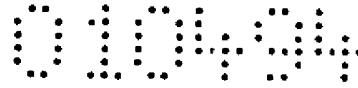
[0023] Die Zufuhr von 1000 ppm Korrosionsinhibitorformulierung A zu Weichstahl führte zu einer unmittelbaren Reduktion der Korrosion von einer Geschwindigkeit von über 100 mpy auf unter 20.

[0024] Die Zufuhr von 500 ppm Korrosionsinhibitorformulierung A zu Weichstahl führte zu einer unmittelbaren Reduktion der Korrosion von einer Geschwindigkeit von über 100 mpy auf unter 20.

[0025] Die Zufuhr von 1000 ppm Korrosionsinhibitorformulierung A zu Weichstahl führte zu einer unmittelbaren Reduktion der Korrosion von einer Geschwindigkeit von über 100 mpy auf unter 20. Nach 20 Stunden kontinuierlicher Versprühung von Gas lag die Korrosionsgeschwindigkeit immer noch unter 20 mpy.

### Beispiel 2

[0026] Die trimere Säure und die Dodecylbernsteinsäure wurde einzeln unter denselben Testbedingungen, wie oben angegeben, getestet. Jede Komponente wurde in einer Konzentration von 35 % eingesetzt. Die trimere Säure (Korrosionsinhibitor B) bewirkte eine kurzzeitige Reduktion der Korrosion, war jedoch nach ca. 7 Stunden unwirksam geworden. Die Dodecylbernsteinsäure (Korrosionsinhibitor C) war wirksamer als der Korrosionsinhibitor B und war noch nach 20 Stunden wirksam. In einem Test ließ er die Blindkorrosionsgeschwindigkeit von über 100 mpy auf unter 30 mpy absinken. Keine Komponente war so wirksam wie der Korrosionsinhibitor A aus Beispiel 1.



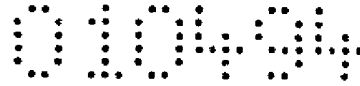
### Beispiel 3

[0027] Der Korrosionstest wurde an Hand des „sparged beaker“-Tests unter Verwendung von 1 % NaCl bei 177 °F mit Testgas Nr. 2 durchgeführt, das 16,67 mol.-% Sauerstoff enthielt, wobei der Rest auf CO<sub>2</sub> entfiel.

[0028] Die Korrosionsinhibitoren A und C wurden auf Weichstahl in einer Konzentration von 1000 ppm aufgebracht. Beide Zusammensetzungen verursachten eine sofortige Verminderung der Korrosion von ca. 200 mpy auf ca. 30 mpy. Nach ca. 20 Stunden zeigten die Zusammensetzungen immer noch eine Korrosionsgeschwindigkeit von unter 30 mpy.

### Diskussion der Beispiele

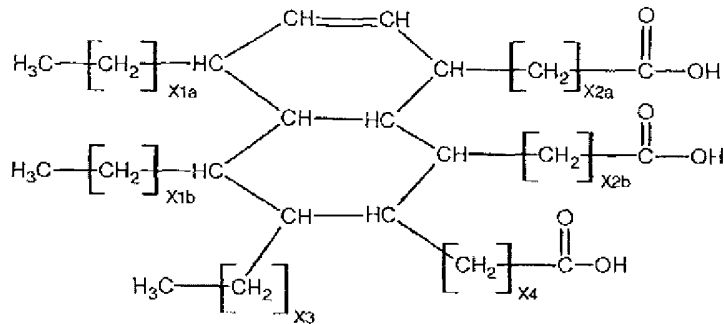
[0029] Trimere Säure und Alkylbernsteinsäuresalze und –anhydride schwächen die Korrosion von Stahl in Anwesenheit von Sauerstoff, Wasser und CO<sub>2</sub> ab. Alkylbernsteinsäuresalze und –anhydride scheinen wirksamer zu sein als trimere Säuren. Alkylbernsteinsäuresalze und –anhydride scheinen mit trimeren Säuren synergistisch zusammenzuwirken.



## Patentansprüche

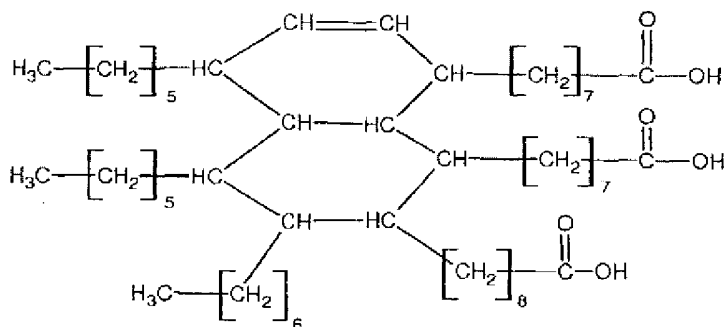
1. Verfahren zur Öl- und Erdgasgewinnung aus unterirdischen Öl- und Erdgaslagerstätten durch Injektion von Kohlendioxidgas, wobei das Kohlendioxid zumindest teilweise aus einem Kohlendioxidabscheidungs- und -speicherungsprozess (CCS) stammt, das die Verwendung eines Korrosionsinhibitors umfasst, der bei der Verhinderung bzw. Abschwächung der Stahlkorrosion in Anwesenheit von Sauerstoff wirksam ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, das zusätzlich noch Wasserflutung umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Gasinjektion und die Wasserflutung alternierend während der Öl- und Erdgasgewinnung aus unterirdischen Öl- und Erdgaslagerstätten erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das injizierte Gas Kohlendioxid aus einem CCS-Prozess ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das injizierte Gas Kohlendioxid aus einem CCS-Prozess und eine Komponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Erdgas und Gemischen davon, umfasst.
6. Verfahren zur Abscheidung und Speicherung von Kohlendioxid, das die Verwendung eines Korrosionsinhibitors umfasst, der bei der Verhinderung oder Abschwächung von Korrosion in Anwesenheit von Sauerstoff wirksam ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem der durch den Korrosionsinhibitor geschützte Stoff Stahl ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem der Stahl in einem zum Transport von abgeschiedenem Kohlendioxid verwendeten System vorliegt.
9. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem der Korrosionsinhibitor unter Verwendung einer trimere Säure umfassenden Formulierung hergestellt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem die trimere Säure die allgemeine Formel hat:

010494



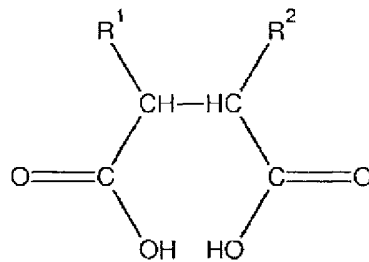
worin X1a, X1b, X2a, X2b, X3 und X4 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis ca. 10 bedeuten.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem die trimere Säure die allgemeine Formel hat:

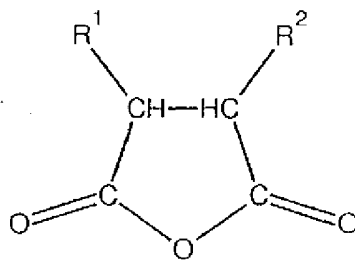


12. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem der Korrosionsinhibitor hergestellt wird unter Verwendung von alkylsubstituierten Bernsteinsäuren und/oder alkylsubstituierten Bernsteinsäureanhydriden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die alkylsubstituierten Bernsteinsäuren und/oder alkylsubstituierten Bernsteinsäureanhydride die allgemeine Formel haben:



und



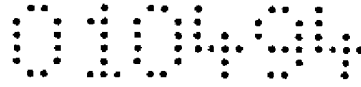
worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen haben können und Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit ca. 6 bis ca. 24 C-Atomen darstellen, jedoch nicht beide Wasserstoff bedeuten, und die Gesamtzahl an C-Atomen für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen höchstens 24 beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem der Korrosionsinhibitor ein Gemisch aus einer trimeren Säure und Alkylbernsteinsäuren und/oder -anhydriden ist.

15. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem das Kohlendioxid abgeschieden wird aus der Verbrennung von wenigstens einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Erdgas, Kohle, Diesel, Heizöl und Bioheizölen.

16. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem das zum Transport von abgeschiedenem Kohlendioxid verwendete System ein Verbrennungsgastransportsystem ist.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem der Korrosionsinhibitor als Nebel dem Verbrennungsgastransportsystem zugeführt wird.



18. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem das zum Transport von abgeschiedenem Kohlendioxid verwendete System ein Bohrlochrohrleitung umfasst.
19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem der Inhibitor der Bohrlochrohrleitung als flüssige Masse zugeführt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem der Korrosionsinhibitor wenigstens eine Komponente der Gruppe, bestehend aus Lösungsmitteln, Dispergatoren, Stabilisatoren und Gemischen davon umfasst.