Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2541449 A1 2005/05/06

(21) 2 541 449

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2004/10/14
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2005/05/06
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2006/04/04
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: GB 2004/004373
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2005/040050
(30) Priorité/Priority: 2003/10/16 (GB0324238.5)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C02F 5/14* (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
RHODIA UK LIMITED, GB

(72) Inventeurs/Inventors:
TALBOT, ROBERT ERIC, GB;
GRECH, JASON MARK, GB

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PREPARATION ANTI-CORROSION ET ANTI-TARTRE
(54) Title: PREPARATION FOR CORROSION AND SCALE INHIBITION

(57) Abrégé/Abstract:
The present invention provides a formulation for use in the treatment of corrosion and metal sulphide scale deposits in aqueous systems, said formulation comprising a tetrakis (hydroxyorgano) phosphonium salt (THP^+ salt) and a primary, secondary or tertiary alcohol having an acetylenic bond in the carbon backbone. The invention also provides the use of such a formulation for treating corrosion of mild steel, copper or aluminium, and a method for treatment of an aqueous system containing or in contact with a metal sulphide scale while concomitantly inhibiting the corrosion of surfaces in contact with said aqueous system, which method comprises the addition to said aqueous system of a scale and corrosion inhibiting amount of such a formulation.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
6 May 2005 (06.05.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/040050 A1

(51) International Patent Classification[7]: C02F 5/14

(21) International Application Number:
PCT/GB2004/004373

(22) International Filing Date: 14 October 2004 (14.10.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0324238.5 16 October 2003 (16.10.2003) GB

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **RHODIA CONSUMER SPECIALTIES LIMITED** [GB/GB]; Oak House, Reeds Crescent, Watford, Hertfordshire WD24 4QP (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **TALBOT, Robert, Eric** [GB/GB]; 3 Meriden close, Cannock, Staffordshire WS11 1QB (GB). **GRECH, Jason, Mark** [GB/GB]; 24 Bamburgh Crescent, The Berkeleys, Worcester WR4 0QX (GB).

(74) Agent: **BARKER BRETTELL**; 138 Hagley Road, Edgbaston, Birmingham B16 9PW (GB).

(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 2005/040050 A1

(54) Title: FORMULATION FOR CORROSION AND SCALE INHIBITION

(57) Abstract: The present invention provides a formulation for use in the treatment of corrosion and metal sulphide scale deposits in aqueous systems, said formulation comprising a tetrakis (hydroxyorgano) phosphonium salt (THP^+ salt) and a primary, secondary or tertiary alcohol having an acetylenic bond in the carbon backbone. The invention also provides the use of such a formulation for treating corrosion of mild steel, copper or aluminium, and a method for treatment of an aqueous system containing or in contact with a metal sulphide scale while concomitantly inhibiting the corrosion of surfaces in contact with said aqueous system, which method comprises the addition to said aqueous system of a scale and corrosion inhibiting amount of such a formulation.

FORMULATION POUR L'INHIBITION DE LA CORROSION ET DU TARTRE

La présente invention concerne un procédé permettant de prévenir ou de pallier les problèmes associés aux dépôts de sulfure métallique et de nouvelles formulations à utiliser dans un tel procédé.

Les sels de tétrakis(hydroxyorgano)phosphonium (dans la suite sels de THP^+), en particulier le sulfate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium (dans la suite THPS) sont largement utilisés comme dissolvants/dispersants de sulfure métallique au sein de systèmes aqueux et en particulier des systèmes associés aux gisements pétrolifères.

Lorsqu'on utilise du THPS dans les gisements pétrolifères, on l'applique typiquement à des concentrations de jusqu'à 30%, en même temps qu'un sel d'ammonium pour améliorer la performance. Cette combinaison de THPS et d'un sel d'ammonium, conjointement avec les températures élevées que l'on peut rencontrer dans les applications de gisements pétrolifères, peut être corrosive pour l'acier doux et d'autres composants métalliques.

Un but de la présente invention est d'améliorer les problèmes de corrosion ci-dessus au moyen de sels de THP^+ quand on les utilise dans des systèmes aqueux.

Par conséquent, la présente invention, sous un premier aspect, fournit une formulation à utiliser dans le traitement de la corrosion et des dépôts de tartre de sulfure métallique dans des systèmes aqueux, ladite formulation comprenant un sel de THP^+ (tel que défini précédemment), et un alcool primaire, secondaire ou tertiaire comportant une liaison acétylénique dans le squelette carboné.

De préférence, la liaison acétylénique est adjacente au groupe hydroxyle, ledit alcool répondant à la formule générale (I) :

$$R^1\ C \equiv C\ C\ R^2\ R^3\ OH \quad (I)$$

dans laquelle :
R^1, R^2 et R^3 (qui peuvent être identiques ou différents) représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_8 ou alkyle portant un substituant fonctionnel.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de la présente invention, l'alcool est l'alcool propargylique (2-propyn-1-ol), c'est-à-dire que, dans la formule (I), R^1, R^2 et R^3 sont chacun des atomes d'hydrogène.

Le tartre de sulfure métallique peut être du sulfure de fer. Dans l'alternative, le sulfure métallique peut être du sulfure de plomb ou du sulfure de zinc ou une combinaison des deux. Le sulfure de fer peut être de la troïlite (FeS) ou de la pyrite (FeS_2). Dans l'alternative, le sulfure de fer peut être de la mackinawite (Fe_9S_8) ou de la pyrrhotite (Fe_7S_8).

L'anion du sel de THP^+ doit être compatible avec le système aqueux. Comme anions préférés, on peut citer les anions sulfate, chlorure, phosphate, bromure, fluorure, carbonate, citrate, lactate, tartrate, borate, silicate, formiate et acétate. L'anion doit rendre le sel de THP^+ soluble dans l'eau.

La formulation peut par ailleurs contenir un tensioactif. Le tensioactif est de préférence un tensioactif cationique, par exemple des composés ammonium quaternaire, des composés hétérocycliques N-alkylés ou des amidoamines quaternisées. Dans l'alter-

native, on peut utiliser des tensioactifs anioniques, amphotères ou non ioniques. Des aminométhane-phosphonates peuvent remplacer les sels d'ammonium dans le système aqueux.

La formulation selon l'invention est particulièrement utile dans la prévention de la corrosion de l'acier doux, du cuivre et de l'aluminium.

La présente invention fournit aussi, sous un deuxième aspect, un procédé de traitement d'un système aqueux contenant ou en contact avec un tartre de sulfure métallique et qui inhibe en même temps la corrosion de surfaces en contact avec ledit système aqueux, lequel procédé comprend l'addition audit système aqueux d'une quantité inhibant le tartre et la corrosion d'une formulation selon le premier aspect de l'invention.

Le système aqueux est de préférence un système utilisé en récupération assistée du pétrole. Dans l'alternative, le système aqueux peut être un système utilisé dans des systèmes d'eau industrielle, des systèmes de fabrication du papier et tout système aqueux dans lequel se produit une corrosion provoquée par des sels de THP^+.

La présente invention fournit aussi, sous un troisième aspect, une formulation essentiellement constituée du produit de réaction d'un sel de THP^+ et d'un alcool acétylénique selon le premier aspect de la présente invention, dans lequel le rapport entre ledit sel de THP^+ et ledit alcool acétylénique est compris entre 1:1 et 750:1.

La formulation telle qu'elle est décrite sous le premier aspect est de préférence utilisée en quantité efficace allant jusqu'à 30% en poids exprimée en THP^+. La quantité utilisée variera suivant l'application,

mais elle peut aussi être utilisée efficacement pour des applications en faible proportion, par exemple 1 à 10 000 ppm en sel de THP^+, ou dans des applications en proportion élevée, comme 1 à 30% en sel de THP^+. Sous le deuxième aspect, le THP^+ est de préférence utilisé en quantité efficace de jusqu'à 30% en poids exprimée en sel de THP^+, avec l'addition conjointe d'un alcool acétylénique en quantité efficace comprise entre 0,1 à 10 000 ppm, par rapport au volume du système que l'on est en train de traiter.

Le rapport entre le THP^+ et l'alcool acétylénique dans la formulation est typiquement dans la gamme de 1:1 à 750:1, mieux encore de 15:1 à 300:1, tout particulièrement d'environ 40:1.

La présente invention va être illustrée, simplement à titre d'exemple, de la façon suivante.

Exemple 1

Expérience témoin: On a placé dans un bocal à couvercle vissé de 120 ml une solution de 100 ml de THPS à 20% (26,6 g de TOLCIDE® PS75) et de 1 g de chlorure d'ammonium dans de l'eau de mer synthétique. On a immergé dans la solution un coupon en acier doux pesé au préalable. On a ensuite stocké le bocal dans un four à 50°C pendant 48 heures. Au bout de ce temps, on a nettoyé le coupon en le frottant doucement dans l'eau, on l'a lavé avec de l'acétone et on l'a séché dans le four. On a ensuite pesé une nouvelle fois les coupons et on a calculé la vitesse de corrosion selon l'équation:

$$\text{Vitesse} = \frac{K \times W}{A \times T \times d}$$

W = Perte de poids en g (à 0,1 mg près)

A = Surface en cm^2 (à 0,01 cm^2 près)

T = Temps d'exposition en heures
d = Masse volumique en g/cm^3

K est une constante exprimée en unités qui dépendent de celles que l'on souhaite avoir pour la vitesse de corrosion.
Par exemple:

Unités	K
Mpy – mils par an	$3,45 \times 10^6$

On a répété cette expérience en ajoutant différentes proportions d'inhibiteur de corrosion à la solution témoin. Les résultats sont présentés dans le tableau A ci-dessous:

TABLEAU A

Expérience	Vitesse de corrosion mpy
Témoin	208
Témoin + 5000 ppm d'inhibiteur A	77
Témoin + 5000 ppm d'inhibiteur B	197
Témoin + 5000 ppm d'inhibiteur C	116
Témoin + 5000 ppm d'inhibiteur D	132
Témoin + 5000 ppm d'inhibiteur E	88
Témoin + 5000 ppm d'inhibiteur F	86
Témoin + 5000 ppm d'alcool propargylique	33

Témoin - Une solution constituée de THPS à 20% et de chlorure d'ammonium à 1% dans de l'eau de mer synthétique.

Inhibiteur A - Inhibiteur de corrosion disponible dans le commerce comprenant du chlorure d'ammonium éthoxylé, de la dibutylthiourée et un acide gras éthoxylé.

Inhibiteur B - Inhibiteur de corrosion disponible dans le commerce comprenant de l'étherphosphate de 2-éthylhexyle polyéthoxylé.

Inhibiteur C - Inhibiteur de corrosion de gisement de pétrole comprenant des acides gras et des produits de réaction de tallol avec de la diéthylènetriamine.

Inhibiteur D - Inhibiteur de corrosion disponible dans le commerce comprenant un acide phosphonocarboxylique.

Inhibiteur E - Inhibiteur de corrosion de gisement de pétrole standard disponible dans le commerce à base d'alcoxylate d'amine.

Inhibiteur F - Inhibiteur de corrosion de gisement de pétrole standard disponible dans le commerce comprenant un éthoxylate d'amine et un chlorure d'ammonium quaternaire.

Revendications

1. Formulation anti-corrosion et anti-tartre de sulfure métallique à utiliser dans le traitement de la corrosion et des dépôts de tartre de sulfure métallique dans des systèmes aqueux, ladite formulation comprenant un sel de THP^+ (tel que défini précédemment) et un alcool primaire, secondaire ou tertiaire comportant une liaison acétylénique dans le squelette carboné.

2. Formulation selon la revendication 1, dans laquelle la liaison acétylénique est adjacente au groupe hydroxyle, ledit alcool répondant à la formule générale (I):

$$R^1\ C \equiv C\ C\ R^2\ R^3\ OH \quad (I)$$

dans laquelle:
R^1, R^2 et R^3 (qui peuvent être identiques ou différents) représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_8 ou alkyle portant un substituant fonctionnel.

3. Formulation selon la revendication 2, dans laquelle R^1, R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_8.

4. Formulation selon la revendication 3, dans laquelle l'alcool est l'alcool propargylique.

5. Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle le tartre de sulfure métallique est du sulfure de fer.

6. Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle le tartre de sulfure métallique est du sulfure de plomb.

7. Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle le tartre de sulfure métallique est du sulfure de zinc.

8. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le sel de THP^+ comprend un anion choisi dans le groupe constitué par les anions sulfate, chlorure, phosphate, bromure, fluorure, carbonate, citrate, lactate, tartrate, borate, silicate, formiate et acétate.

9. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite formulation contenant en outre un tensioactif.

10. Formulation selon la revendication 9 dans laquelle le tensioactif est un tensioactif cationique.

11. Formulation selon la revendication 10 dans laquelle le tensioactif cationique est choisi dans le groupe constitué par les composés ammonium quaternaire, les composés hétérocycliques N-alkylés, les amido-amines quaternisées et les aminométhanephosphonates.

12. Formulation selon la revendication 9 dans laquelle le tensioactif est choisi dans le groupe constitué par les tensioactifs anioniques, amphotères et non ioniques.

13. Utilisation d'une formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes pour traiter la corrosion de l'acier doux, du cuivre ou de l'aluminium.

14. Procédé de traitement d'un système aqueux contenant ou en contact avec un tartre de sulfure métallique tout en inhibant de façon concomitante la corrosion de surfaces en contact avec ledit système aqueux, ce procédé comprenant l'addition audit système

aqueux d'une quantité inhibant le tartre et la corrosion d'une formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

15. Procédé selon la revendication 14 dans lequel le système aqueux est utilisé dans la récupération assistée du pétrole.

16. Procédé selon la revendication 14 dans lequel le système aqueux est utilisé dans des systèmes d'eau industrielle.

17. Procédé selon la revendication 14 dans lequel le système aqueux est utilisé dans des systèmes de fabrication du papier.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17 dans lequel le sel de THP^+ est ajouté au système aqueux en une quantité efficace allant jusqu'à 30% en poids.

19. Formulation anti-corrosion et anti-tartre de sulfure métallique essentiellement constituée du produit de réaction d'un sel de THP^+ (tel que défini précédemment) et d'un alcool acétylénique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le rapport entre ledit sel de THP^+ et ledit alcool acétylénique est compris entre 1:1 et 750:1.

20. Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle le rapport entre le sel de THP^+ et l'alcool acétylénique est compris entre 1:1 et 750:1.

21. Formulation selon la revendication 20 dans laquelle le rapport est compris entre 15:1 et 300:1.

22. Formulation selon la revendication 21 dans laquelle le rapport est d'environ 40:1.

23. Formulation essentiellement telle que décrite ici à l'aide de l'exemple annexé.

24. Procédé essentiellement tel que décrit ici à l'aide de l'exemple annexé.