



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **302171**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 07 D 295/13, C 23 F 11/14, E 21 B 41/02

Patentstyret

(21) Søknadsnr	920440	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	03.02.92	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	03.02.92	(30) Prioritet	04.02.91, DE, 4103262
(41) Alm. tilgj.	05.08.92		
(45) Meddelt dato	02.02.98		

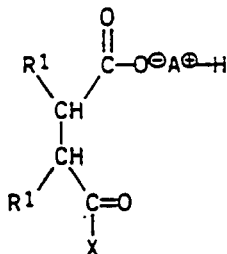
(73) Patenthaver	BASF AG, D-67056 Ludwigshafen, DE
(72) Oppfinner	Knut Oppenländer, Ludwigshafen, DE Brigitte Wegner, Speyer, DE Wilhelmus Slotman, Ludwigshafen, DE
(74) Fullmektig	Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) **Benevnelse** **Ammoniumsalter av alkenylravsyrehalvamider, korrosjonsbeskyttelsesmiddel som inneholder slike salter, og anvendelse av disse salter som korrosjonsinhibitorer ved olje- og gassutvinning**

(56) **Anførte publikasjoner** DE 3300874

(57) **Sammendrag**

Ammoniumsalter av alkenylravsyrehalvamider med den følgende formel I



I

hvor

R^1 er H eller en C_6 - C_{18} -alkenyl-rest, under den forutsetning at restene R^1 ikke begge er H og heller ikke begge en C_6 - C_{18} -alkenylrest,

X er en gruppe med formelen $-\text{NHR}^2$ eller $-\text{NR}^2\text{R}^3$ hvor R^2 , R^3 = C_1 - C_6 -alkyl, cykloalkyl eller en med nitrogenet over en alkylenkjede forbundet heterocyklus og

A er XH eller betyr et annet primært, sekundært eller tertiært amin, for eksempel et alkanolamin eller et polyamin,

samt anvendelse av saltene som korrosjonsinhibitorer ved olje- og/eller gassutvinning.

Oppfinnelsen angår ammoniumsalter av alkenylravsyrehalvamider, korrosjonsbeskyttelsesmiddel som inneholder slike salter, og anvendelse av disse salter som korrosjonsinhibitorer ved olje- og/eller gassutvinning mot korrosjon på grunn av medier som inneholder CO_2 og H_2S , samt eventuelt elementært svovel.

Ved utvinning av jordolje og jordgass oppstår i de fleste tilfeller en oljeblanding, henholdsvis gass-vannblanding, som når det gjelder jordolje kan inneholde inntil ca. 98% vann.

Det medutvunnede vanns saltinnhold kan være ytterst lite, eller vannet kan også være mettet med salt. Dessuten utvinnes sammen med dette H_2S og/eller CO_2 .

H_2S og/eller CO_2 i kombinasjon med vannet forårsaker sterk korrosjon på de metaller som anvendes i jordolje- og jordgassindustrien. Denne korrosjon forsterkes ennå mer dersom elementært svovel er til stede.

Det er kjent og gjennomført praksis ved olje- og gassutvinning ved transport og ved lagring at det ved injeksjon innføres en løsning eller dispersjon av korrosjonsinhibitorer i det korrosive medium, slik at det på overflaten av de metalldeleler som kommer i berøring med mediet danner seg et beskyttende sjikt.

For dette formål er det tidligere foreslått bestemte imidazolin-salter (EP 0 065 191, EP 0 103 737) som imidlertid ikke har noen tilfredsstillende korrosjonsbeskyttelsesvirkning mot $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ -korrosjon, spesielt ved nærvær av elementært svovel, noe som også er beskrevet i "Environment Treatment & Control", februar 1990, s. 48 til 52.

Heller ikke aminsalter av maleinaminsyrer, slik de er beskrevet i EP 0 106 234, har en beskyttelsesvirkning mot korrosjon som er tilstrekkelig for disse formål.

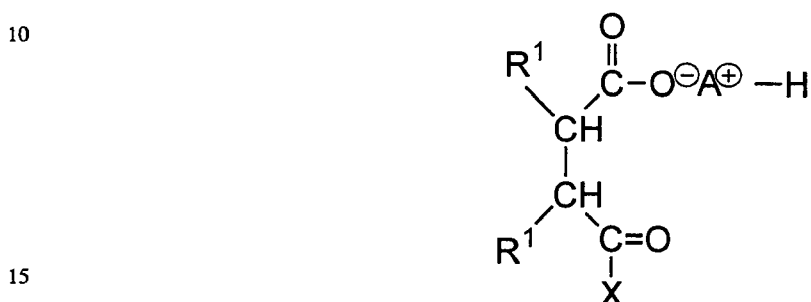
Oljeløselige amidoaminsalter av alkenylravsyrer og anvendelse av disse som korrosjonsinhibitorer i vann-i-olje-emulsjoner, slik de forekommer ved jordoljeutvinning, beskrives i EP 0 359 048.

Vannløselige alkanolaminsalter av alkenylravsyrer, som er beskrevet i DE 29 43 963-C2 som korrosjonsinhibitorer ved

metallbearbeiding, viser i de systemer som her er undersøkt heller ingen tilstrekkelig virkning.

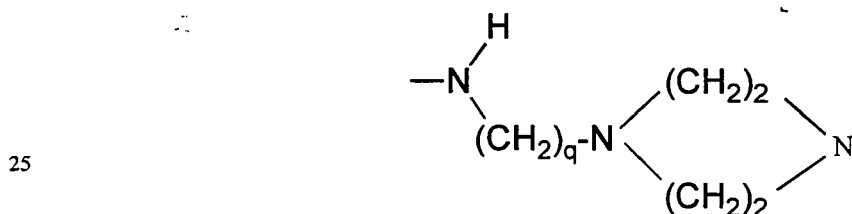
Oppgaven var derfor for korrosive medier som opptrer ved olje- og/eller gassutvinning å tilveiebringe bedre og om mulig vannløselige inhibitorer mot $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ -korrosjon, spesielt ved nærvær av elementært svovel.

Det ble nå funnet at ammoniumsalter av alkenylravsyre-halvamider, karakterisert ved at de har formelen (I)



hvor

R^1 er H eller en C_6 - C_{18} -alkenyl-rest, under den forutsetning at restene R^1 ikke begge er H og heller ikke begge en C_6 - C_{18} -alkenylrest,
 X er en gruppe med formelen (II),



hvor q er et helt tall fra 1 til 4, og

A er et amin med formelen XH ,

er spesielt godt egnet som vannløselige korrosjonsinhibitorer ved olje- og/eller gassutvinning.

Som spesielt gunstig har en rest med følgende formel III vist seg å være som gruppe X :



Motionene $\text{A}^\oplus - \text{H}$ er avledet av de for dannelsen av halvamidet anvendte aminer XH .

De alkenylravsyreamider som ligger til grunn for saltene ifølge oppfinnelsen oppnår man ved følgende fremgangsmåte:

1. I og for seg kjente En-reaksjoner av maleinsyreanhydrid med det passende olefin ved temperaturer mellom 150 og 250°C og normaltrykk eller ved 150 til 300°C i autoklav (denne fremgangsmåte er for eksempel forklart i DE-A-34 11 531) og
2. omsetning av de på denne måte oppnådde alkenylravsyreanhydrider med aminene XH til alkenylravsyrehalvamidene ved 50 til 150°C, fortrinnsvis ved 50 til 120°C, for eksempel i form av substansene i seg selv eller i aromatiske løsemidler.

Amidammoniumsaltene ifølge oppfinnelsen oppnår man fra dette ved reaksjon med aminene A, fortrinnsvis likeledes ved temperaturer mellom 50 og 120°C. Dersom det for XH og A anvendes den samme aminkomponent, kan fremstillingen av amidet/ammoniumsaltet også finne sted direkte ved omsetning av alkenylravsyreanhydridet med aminet i forhold 1:2.

Som representant for aminene XH skal spesielt nevnes aminoalkylpiperazin, som for eksempel aminoetyl-piperazin.

De på denne måte oppnådde inhibitorer gir en utmerket beskyttelse mot H₂S- og CO₂-korrosjon, spesielt også i nærvær av elementært svovel.

Inhibitorenes virkning spesielt i nærvær av elementært svovel kan økes ennå mer ved formulering av produktene med overflateaktive substanser som dispergeringsmiddel.

Som dispergeringsmiddel kan anvendes: Lavmolekylære eller polymere anioniske tensider og dispergeringsmidler, spesielt alkylsulfonsyrer, alkylarylsulfonsyrer, samt arylsulfonsyrer og salter av disse.

Korrosjonsinhibitorerne ifølge oppfinnelsen tilsettes alt etter sammensetning av det korrosive medium i mengder fra 3 til 1000 ppm. For forhindring av ren CO₂-, henholdsvis CO₂/H₂S-korrosjon, tilsettes fortrinnsvis 5 til 50 ppm, ved nærvær av elementært svovel 100 til 300 ppm av inhibitorformuleringen.

De følgende eksempler forklarer oppfinnelsen.

1. Fremstilling av ammoniumsaltene

Eksempel 1 [Aminoethylpiperaziniumsaltet av tetramerpropylen-yl-ravsyrehalv(aminoethylpiperazin)-amid]

En reaksjonsblanding av ekvimolare mengder tetramer-
5 propylen (463 g) og maleinsyreanhydrid (269,5 g) ble tilsatt
2,3 g fenotiazin og omrørt 25 til 30 timer ved 180 til 200°C.
Deretter ble ikke omsatte edukter avdestillert ved 175°C i
høyvakuum.

342 g av det på denne måte fremstilte alkenylravsyre-
10 anhydrid ble anbrakt i 400 ml xylen og oppvarmet på 80°C.
Ved denne temperatur ble det dryppet til 368 g aminoethyl-
piperazin. Ved denne temperatur ble det etter-rørt ytter-
ligere 3 timer og deretter ble en del av løsemidlet fjernet i
vannstråle-vakuum. Utbytte: 608 g sort, viskøst produkt med
15 85% virksom substans.

Ved det anvendte tetramerpropylen dreier det seg om C₁₂-
snittet fra olefin-oligomeriseringen.

Sammensetning (ifølge GC/MS): 0,5%, C₉, 5,8% C₁₀, 20,7%
C₁₁, 70,9% C₁₂, 2,1% C₁₃.

20 Sammensetningen samt isomerforholdet kan variere noe alt
etter utgangsstoffene.

Fra IR-spektret er det tydelig at det når det gjelder
reaksjonsproduktet av alkenylravsyreanhydridet og aminoethyl-
piperazinet dreier seg om ammoniumsalter av alkenylravsyre-
25 halvamidene, ettersom reaksjonsproduktene oppviser så vel de
karakteristiske amid- som også ennå -CO₂-båndene. Ved siden
av kan også en imid-dannelse iakttas.

Karakteristiske IR-bånd:

Amid: 1680 til 1630 og 1570 til 1515 cm⁻¹

30 COO-: 1610 til 1550 cm⁻¹

Imid: ca. 1770 og ca. 1700 cm⁻¹

Ammoniumsaltene ifølge oppfinnelsen kan isoleres fra
reaksjonsløsningen på i og for seg kjent måte.

35 Eksempel 2 [Aminoethylpiperaziniumsaltet av trimerbutylenyl- ravsyrehalv(aminoethylpiperazin)-amid]

I autoklaven ble det anbrakt 387 g trimerbutylen (frem-
stilt ved trimerisering av n-buten) og 225 g maleinsyrean-

hydrid. Deretter ble det påført et trykk på 5 bar nitrogen og reaksjonsblandingen ble omrørt i 10 timer ved 200°C.

595 g av dette reaksjonsprodukt ble oppløst i 300 ml xylen og oppvarmet til 80°C. Ved denne temperatur ble det dryppet til 578 g aminoetylpipezazin. Etter at reaksjonsblandingen var blitt omrørt i 4 timer ved denne temperatur, ble løsemidlet delvis fjernes i vannstråle-vakuum og det ble oppnådd den ønskede korrosjonsinhibitor som mørk, viskøs olje.

Eksempel 3 [Aminoetylpipezaziniumsaltet av n-dodecenytravsyrehalv(aminoetylpipezazin)-amid]

Det ble arbeidet som i eksempel 2, men i stedet for trimerbutylen ble det anvendt en lineær C₁₂-olefin.

2. Anvendelseseksempler

For testing av inhibitor-formuleringene ble det gjennomført en dynamisk test (såkalt "Wheel-test", se også EP-A 0 359 048), som er en vanlig metode for testing av korrosjons-inhibitorer for jordolje- og jordgassutvinning. Som teststykker ble det anvendt store stålplater av ST 37-materiale, som på forhånd ble slipt grundig, avfettet med toluen og veid. Platene ble deretter lagt inn i det korrosive medium og ble påført en mekanisk bevegelse i 16 timer ved 80°C (40 omdreininger pr. minutt ved hjelp av en aksel som dreide forsøksbeholderne). Forsøksplatene ble deretter rengjort med en inhiberende syre, avfettet og etter tørking veid for å bestemme vekttapet. Beregningene fant sted under sammenligning med en blindverdi (forsøk uten inhibitor-tilsetning).

Fra resultatene av målingene ble den prosentuale korrosjons-beskyttelse Z beregnet ifølge følgende ligning:

$$Z = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100 \text{ [\%]}$$

hvor G₀ er korrosjonshastigheten uten inhibitor og G₁ hastigheten med inhibitor.

Resultatene kan sees i de følgende tabeller.

Tabell 1

Medium:

10% testbensin

90% saltvann (3% NaCl),

5 mettet med CO₂ og/eller H₂S

Metting med:

CO₂/CO₂CO₂/H₂S

Dosering:

3 ppm

7,5 ppm

3 ppm

7,5 ppm

Produkt

[%] Korrosjonsbeskyttelse Z

10

Eksempel 1	46	78	68	79
Eksempel 2	51	75	74	80
Eksempel 3	61	64	76	81
Eksempel 4			80	80

15

Tabell 2

Medium:

ca. 6,5 ml saltvann, mettet med H₂Sca. 193,5 ml saltvann, mettet med CO₂

20 0,5 g malt svovel

Dosering: 150 ppm korrosjonsinhibitor

Produkt

Dispergeringsmiddel

Korrosjonsbeskyttelse Z
[%]

25

Eksempel 1 - 50

Eksempel 1 10% oligomert arylsulfonat
(Tamol 9401') 82

30

Eksempel 1 15% alkylbensensulfonat
(ALBS) 78

Eksempel 2 10% oligomert arylsulfonat 85

35

Eksempel 2 15% ALBS 78

Eksempel 3 15% ALBS 80

Eksempel 3 10% oligomert arylsulfonat 75

40

Eksempel 4 15% ALBS 80

45

Sammenligningseksempler

Medium:

ca. 6,5 ml saltvann, mettet med H₂Sca. 193,5 ml saltvann, mettet med CO₂

5 0,5 g malt svovel

Dosering: 150 ppm korrosjonsinhibitor

Produkt	Dispergerings- middel	Korrosjons- beskyttelse [%]
1. Acetat av et lang- kjedet imidazolin	-	17
15 2. Amido-imidazolin pluss dimerisert/tri- merisert fettsyre	-	33
3. Amido-imidazolin	-	25
20 4. Acetat av et lang- kjedet imidazolin	10% oligomert arylsulfonat	0
25 5. Acetat av et lang- kjedet imidazolin	15% alkylbenzen- sulfonat	12

Det fremgår av disse resultater at det med kjente korro-
sjons-inhibitorer som kan fås i handelen oppnås en tydelig
30 dårligere virkning og at tilsetningen av dispergeringsmidler
til de kjente korrosjonsinhibitorer ikke viser noen fordelak-
tig virkning.

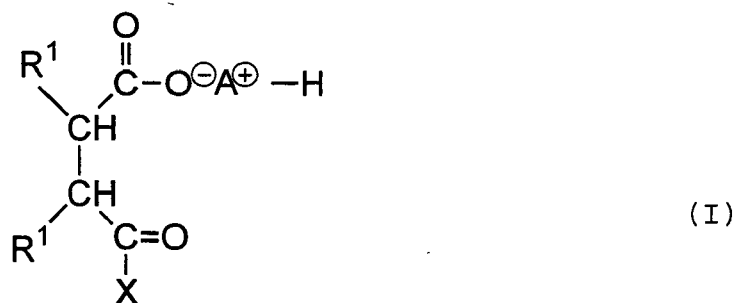
I forhold til disse viser det seg at ammoniumsaltene
ifølge oppfinnelsen er svært virksomme korrosjonsinhibitorer.

35

P a t e n t k r a v :

1. Ammoniumsalter av alkenylravsyrehalvamider,
k a r a k t e r i s e r t v e d at de har formelen (I)

40

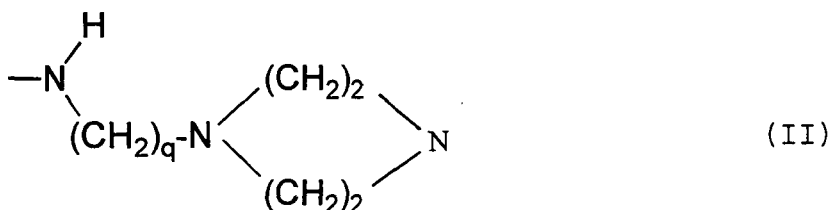


45

hvor

R^1 er H eller en C_6-C_{18} -alkenyl-rest, under den forutsetning at restene R^1 ikke begge er H og heller ikke begge en C_6-C_{18} -alkenylrest,

5 X er en gruppe med formelen (II),

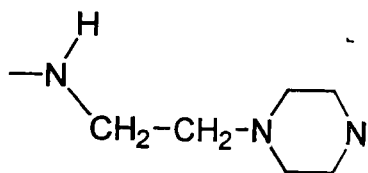


hvor q er et helt tall fra 1 til 4, og

A er et amin med formelen XH.

2. Ammoniumsalter I med en gruppe med formelen (II) for resten X ifølge krav 1,

karakterisert ved at X betyr en gruppe med formelen (III)



(III)

3. Korrosjonsbeskyttelsesmiddel,

30 karakterisert ved at det inneholder et ammoniumsalt ifølge krav 1 eller 2.

4. Korrosjonsbeskyttelsesmiddel ifølge krav 3,

35 karakterisert ved at det i tillegg inneholder et dispergeringsmiddel.

5. Korrosjonsbeskyttelsesmiddel ifølge krav 4,

karakterisert ved at dispergeringsmidlet er et lavmolekylært eller polymert anionisk overflateaktivt

middel, valgt fra gruppen som omfatter alkylsulfonsyrer, alkylarylsulfonsyrer og/eller arylsulfonsyrer og/eller saltene av hver av disse.

- 5 6. Anvendelse av ammoniumsalter I med en gruppe med formelen II eller III for resten X, ifølge krav 1 eller 2, som korrosjonsinhibitorer ved olje- og/eller gassutvinning.

- 10 7. Anvendelse ifølge krav 8, hvor det korrosive medium inneholder CO_2 og/eller H_2S .

8. Anvendelse ifølge krav 8, hvor det korrosive medium i tillegg inneholder elementært svovel.