(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 536 383**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **82 19662**

(51) Int Cl³ : C 02 F 5/12.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 24 novembre 1982.

(30) Priorité

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 21 du 25 mai 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *Société anonyme dite : SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE.* — FR.

(72) Inventeur(s) : Gilles Meunier et Lino Vio.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Armand Kohn.

(54) Procédé et produit pour l'empêchement de l'entartrage par des eaux.

(57) Procédé pour la suppression de l'entartrage par dépôt de composés alcalino-terreux à partir d'un milieu aqueux; ce milieu est additionné d'un agent comprenant un polymère hydrosoluble, porteur de groupes hydroxamiques attachés à une chaîne hydrocarbonée, linéaire.

FR 2 536 383 - A1

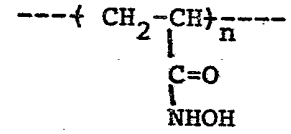
La présente invention concerne un procédé pour la suppression de l'entartrage dû au dépôt de composés alcalino-terreux sur les parois de conduites, récipients, appareils ou diverses enceintes, à partir d'eaux renfermant de tels composés. Elle comprend un nouveau type d'agent pour la mise en oeuvre de ce procédé. Plus spécialement, l'invention vise des agents antitartre qui permettent d'éviter la formation des dépôts de composés du calcium à partir des eaux calcaires y compris l'eau de mer.

L'entartrage est un phénomène qui gêne l'industrie, on peut dire depuis la naissance de celle-ci, dans tout les cas où des eaux plus ou moins calcaires entrent en jeu. Aussi a-t-on cherché et trouvé de nombreux agents pour éviter la formation de dépôts calcaires dans des conduites ou conteneurs divers. On connait par exemple l'emploi de phosphates, phosphonates, acrylates, aryl ou alkylsulfonates de métaux alcalins, etc., dont chacun a un certain domaine d'application. Cependant, la plupart de ces adjuvants doivent être employés en quantité relativement forte et - d'autre part- ils imposent un certain pH qui peut ne pas être souhaitable dans le cas donné. On sait, par exemple, que dans le cas de l'eau de mer, l'entartrage par des sels de calcium ou de baryum, notamment sulfates et carbonates, n'est que partiellement atténué par des agents tels que phosphonates ou polyacrylates alcalins.

La présente invention apporte un procédé qui utilise un nouveau type d'adjuvant, dont l'action s'exerce efficacement, même à des doses très faibles ; un autre avantage de ces nouveaux agents est qu'ils n'imposent pas un pH particulier et restent efficaces dans une large gamme de pH, de part et d'autre de la neutralité ; en outre, les nouveaux agents, suivant l'invention, restent actifs, même en présence de fortes salinités de l'eau, ce qui les rend fort utiles dans le traitement de l'eau de mer.

Les nouveaux agents antitartre, suivant l'invention, sont des polymères hydrosolubles, porteurs de grou-

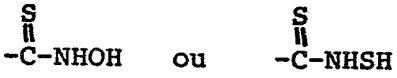
pes hydroxamiques attachés à une chaîne hydrocarbonée, linéaire. Ces polymères peuvent être représentés par la formule



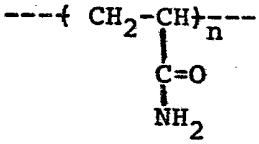
(1)

La chaîne polyoléfinique ----CH_2-CH---- peut être du type polyvinyle, polyacryle, polybuténylе, etc., mais peut également comporter des motifs de copolymères, par exemple des acides, esters ou sels acryliques, maléiques, vinyliques, en particulier d'acétate de vinyle, de vinyl pyrrolidone, de butadiène, styrène ou d'acrylonitrile.

Dans les agents antitartre, suivant l'invention, le groupe hydroxamique peut être partiellement ou entièrement remplacé par un thio dérivé correspondant, c'est-à-dire un groupe du type



Une forme particulièrement utile des polymères hydroxamiques concernés est celle dans laquelle la chaîne hydrocarbonée porte à la fois les groupes hydroxamiques (1) et des groupes amide



(2)

L'activité antitartre des fonctions hydroxamiques n'est pas gênée par la présence des fonctions amide, alors que la préparation de ces composés mixtes hydroxamiques et amidiques est aisée, ce qui présente un avantage industriel indéniable. On peut en effet fabriquer des polymères porteurs des deux sortes de groupes en question (1) et (2) avec bon rendement par chauffage d'un polyacrylamide avec de l'hydroxylamine.

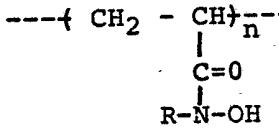
L'empêchement de la précipitation de composés alcalino-terreux dans une eau se fait le mieux lorsque dans

le polymère hydroxamique employé 5 à 90% des fonctions actives sont des groupes hydroxamiques (1), le reste étant des groupes amide (2) ; les proportions préférées sont cependant de 15 à 70% de groupes hydroxamiques et 30 à 85% de groupes amide.

Bien que l'invention puisse être réalisée avec des polymères de degrés de polymérisation très variés, notamment de 5 à 600, il est préférable d'employer des agents facilement solubles dans l'eau, ne communiquant à celle-ci qu'une faible viscosité, ce qui est obtenu avec des degrés de polymérisation de 10 à 230 et surtout de 12 à 140.

Quand la chaîne hydrocarbonée est du type simple, figurée dans les formules (1) et (2), les masses moléculaires (en poids) moyennes des polymères utilisables, correspondant aux degrés de polymérisation indiqués plus haut, se situent entre 500 et 50 000, de préférence entre 1000 et 20 000 et le mieux de 1200 à 12 000.

Dans les polymères décrits, 1 ou les 2 atomes d'hydrogène, dans le groupe -NHOH, peuvent être substitués par des radicaux alkyliques ou aryliques, notamment des alkyles en C_1 à C_6 ou par des phényles. Ainsi, peut-on avoir, par exemple, des polymères du type



où R peut être $-CH_3$, $-C_3H_7$, $-C_6H_{13}$, $-C_6H_5$, etc.

Les effets antitartre des agents, suivant l'invention, s'exercent généralement quelle que soit la cause de la tendance à la précipitation d'un composé alcalino-terreux. Ainsi entrent-ils en jeu lorsqu'un ion précipitant, tel que SO_4^{--} ou CO_3^{--}, est introduit dans une eau contenant des cations Ca^{++} ou/et Ba^{++}. Ils se manifestent de même lorsque la précipitation est due aux changements de température ou de pression. Il en résulte que les agents,

suivant l'invention, sont fort utiles pour éviter l'encrassement et le bouchage de canalisations et des robinetteries, le colmatage de filtres et des milieux poreux, qui ne peuvent plus se produire du fait du maintien dans l'eau des composés qui ont tendance à précipiter. Une application particulière est celle où de l'eau de mer est injectée dans un gisement contenant du Ca ou/et Ba en quantité appréciable. Comme la teneur en ion SO_4^{--} est de l'ordre de 2,5 g/l, il y a de grands risques de précipitation du sulfate alcalino-terreux, insoluble, colmatage à la formation, et entartrage des canalisations. Or, la réinjection d'eau de mer est fréquemment pratiquée, en particulier dans les gisements pétroliers en mer : on réalise donc un progrès technique marqué en empêchant cette précipitation par l'adjonction d'un polymère hydroxamique suivant l'invention.

La concentration du milieu aqueux en le polymère hydroxamique, nécessaire à l'empêchement de la précipitation d'alcalino-terreux et/ou à la limitation de l'augmentation de la taille de cristaux, dépend de la nature du milieu traité et de la concentration de celui-ci en les éléments précipitables. On peut cependant considérer approximativement, pour la plupart des cas pratiques, que cette concentration doit être d'environ 1 à 50 mg/l. Lorsqu'il s'agit des composés du calcium, risquant de se déposer sous la forme de sulfate, il suffit généralement de 2 à 5 mg de polymère pour empêcher la précipitation de 100 mg de Ca.

L'invention est illustrée, non limitativement, par les exemples qui suivent.

EXEMPLE 1

L'agent antitartre employé est un polymère obtenu à partir du polyacrylamide par le remplacement de 25% des groupes amide par des groupes hydroxamiques. La masse moléculaire moyenne de ce polymère est de 7 500, ce qui corres-

pond à un degré de polymérisation d'environ 100.

Deux solutions aqueuses sont préparées à partir de l'eau distillée, pour contenir les sels suivants :

Solution A : $CaCl_2 2H_2O$ 64,9 g/l + $MgCl_2$ 0,5 g/l

Solution B : Na_2SO_4 62,7 g/l

Dans un flacon de 500 ml, on introduit 400 ml d'eau distillée à laquelle on ajoute 50 ml de solution A, progressivement, en agitant, et ensuite 50 ml de solution B ; dans un flacon, servant de témoin, on n'ajoute plus rien, tandis que dans les autres flacons, on ajoute une certaine quantité d'agent antitartre, mentionné plus haut. Le tout est bien homogénéisé et le flacon bouché est laissé au repos pendant 7 jours.

On prélève alors quelques ml de liqueur surnageante et on y dose le calcium.

Voici les résultats de ces essais.

	Témoin	Agent suivant l'invention	
Teneur en agent antitartre, mg/l	0	0,2	1
Ca précipité, mg/l	39	34	0

On voit qu'à partir de 0,2 mg/l de polymère hydroxamique, la quantité de calcium décroît sensiblement, et avec 1 mg de polymère la précipitation est complètement empêchée.

Comme sans adjuvant (essai témoin) il se dépose 39 mg de Ca par litre, l'expérience ci-dessus montre qu'il a suffi de 1:39, soit 2,56 mg de polymère pour 100 mg de Ca précipitable, pour enrayer complètement la précipitation.

EXEMPLES 2 à 7

Des essais analogues à celui de l'exemple 1 sont effectués avec le même type d'acide polyhydroxamique (APH), mais à des masses molaires variables et de teneurs en groupes hydroxamiques différentes.

1 mg d'APH/l d'eau est ajouté dans chacun des essais.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus, c'est-à-dire le nombre de mg de Ca déposé en 7 jours. Dans ce ta-

bleau, hx désigne la proportion % de groupes hydroxamiques présents par rapport au total des groupes hydroxamiques et amidiques.

Ainsi hx = 0 correspond au polyacrylamide de départ, lui-même, ne contenant pas de groupes hydroxamiques.

Ex	hx%	Masse molaire moyenne			
		800	1500	7 500	20 200
2	0	12	8	15	23
3	6	4	2	4	11
4	15	1	0	0	4
5	39	0	0	0	2
6	60	0	0	0	1
7	85	0	0	0	3

Les résultats montrent que les groupes hydroxamiques ont une activité antitartre beaucoup plus marquée que celle des groupes amide (voir exemple 2). D'autre part, ce sont les masses moléculaires de 1 500 à 7 500 qui ont la marge d'activité la plus large pour des hx variables.

EXEMPLE 8

Précipitation de sulfate de baryum par l'eau de mer

A une solution aqueuse de chlorures de Ca et de Ba, renfermant par litre 3 g de Ca et 0,25 g de Ba, on ajoute des volumes variables d'eau de mer et l'on dose le baryum restant en solution après 5 jours de repos à la température ambiante.

Dans une partie des solutions essayées, on introduit au départ une certaine quantité d'agent polyhydroxamique, suivant l'invention, de masse moléculaire 1 500 et présentant un taux de groupes hydroxamiques de 30%.

On fait varier les proportions d'agent ajouté, ainsi que les pourcent d'eau de mer dans le mélange de celle-ci avec la solution de calcium et baryum.

	mg d'agent	% eau de mer dans le mélange	Ba en solution après 5 jours mg/l
Témoin	0	50	< 1
Agent	50	50	environ 4
Témoin	0	5	" 70
Agent	20	5	" 240

EXEMPLE 9

Cet exemple est réalisé dans les mêmes conditions que l'exemple 8, sauf en ce qui concerne la température de vieillissement et de préparation des solutions fixées à 50° .

	mg d'agent	% eau de mer dans le mélange	Baryum en solution après 5 jours à 50° (mg/l)
Témoin	0	5	79
Agent	50	5	109
Témoin	0	50	0,8
Agent	50	50	3

Il faut remarquer que ces résultats sont quantitativement un peu moins nets que ceux que l'on observe à froid. Mais qualitativement l'observation au microscope montre que les cristaux obtenus en présence d'APH sont plus petits et beaucoup moins agglomérés. Ils sont donc moins gênants que ceux qui se forment en l'absence de cet additif.

Revendications

1. Procédé pour la suppression de l'entartrage par dépôt de composés alcalino-terreux à partir d'un milieu aqueux, caractérisé en ce que ce milieu est additionné d'un agent comprenant un polymère hydrosoluble,porteur de groupes hydroxamiques attachés à une chaîne hydrocarbonée, linéaire.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la chaîne hydrocarbonée est polyoléfinique, notamment du type polyvinyle, polyacryle ou polybutényle.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère, porteur de groupes hydroxamiques, comporte des motifs de copolymères, en particulier acides, esters ou sels acryliques, maléiques, vinyliques, vinyl pyrrolidone, butadiène, styrène ou acrylonitrile.

4. Procédé suivant une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les groupes hydroxamiques sont remplacés entièrement ou partiellement par des thio dérivés correspondants.

5. Procédé suivant une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la chaîne hydrocarbonée porte également des groupes amide.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que 5 à 90% des fonctions actives du polymère sont constituées par des groupes hydroxamiques, le reste étant des groupes amide, les proportions préférées étant de 15 à 70% de groupes hydroxamiques et 30 à 85% de groupes amide.

7. Procédé suivant une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le degré de polymérisation de l'agent antitartre est de 5 à 600, en particulier de 10 à 230 et surtout de 12 à 140.

8. Procédé suivant une des revendications précédentes, dans lequel 1 ou 2 atomes d'hydrogène de la fonction NHOH hydroxamique sont remplacés par des radicaux, en particulier en C_1 à C_6 ou/et des phényles.

9. Procédé suivant une des revendications précédentes, appliqué à l'empêchement de la précipitation d'un sel de Ca, caractérisé en ce que le milieu aqueux, renfermant un tel sel, est additionné de 1 à 50 mg de polymère à groupes hydroxamiques, et en particulier de 2 à 5 mg de polymère pour 100 mg de calcium précipitable.

10. Composition antitartre, caractérisée en ce qu'elle comprend ou/et est constituée par un polymère à groupes hydroxamiques suivant une des revendications 1 à 9, cette composition pouvant notamment être constituée par une solution aqueuse d'un tel polymère.