

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 760 402 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
05.03.1997 Bulletin 1997/10

(51) Int Cl.⁶: **C23F 11/14**

(21) Numéro de dépôt: **96401713.1**

(22) Date de dépôt: **01.08.1996**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE DE DK ES FR GB GR IE IT LU NL PT SE

(72) Inventeur: **Pou, Tong Eak**
95800 Courdimanche (FR)

(30) Priorité: **24.08.1995 FR 9510050**

(74) Mandataire: **Haicour, Philippe**
ELF ATOCHEM S.A.,
Département Propriété Industrielle.
4-8, Cours Michelet,
La Défense 10
92091 Paris Cédex 42 (FR)

(71) Demandeur: **CECA S.A.**
F-92800 Puteaux (FR)

(54) **Inhibition de la corrosion carbonique de l'acier par des compositions synergiques écocompatibles de N-alcoyl-sarcosines et N-alkyl-amidopropylbetaines**

(57) Des compositions aqueuses contenant à la fois un sel hydrosoluble de N-alcoyl-sarcosine et une N-alkyl-amidopropylbétaine constituent de remarquables inhibiteurs de la corrosion carbonique de l'acier. Ce sont

des produits très peu toxiques et facilement biodégradables. Leur utilisation est avantageuse à des doses de 2 à 10 ppm par rapport au fluide corrosif, en particulier dans l'industrie de la production pétrolière.

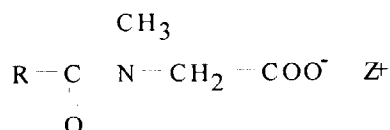
EP 0 760 402 A1

Description

La présente invention a trait au domaine de la protection de l'acier contre la corrosion dans les milieux aqueux chargés en gaz carbonique.

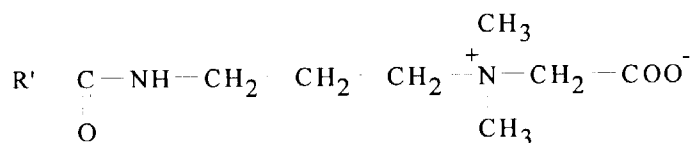
La corrosion de l'acier au carbone par l'acide carbonique (en abrégé, corrosion carbonique) est un type de corrosion qui se manifeste très fréquemment dans l'industrie, en particulier dans les puits de production des pétroles bruts et dans les canalisations (pipe-lines) qui servent à leurs transports. Le remède habituellement apporté est l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion en particulier des inhibiteurs à base d'amine, de sels d'ammonium quaternaire, d'imidazoles ou d'esters phosphoriques. Ces composés ne sont pas entièrement satisfaisants parce qu'ils sont écotoxiques et non biodégradables.

On connaissait par le brevet britannique GB 2028810 l'utilisation des N-alcoyl-sarcosines (sarcosides), et de leurs sels, composés faiblement toxiques et biodégradables répondant à la formule générale



dans laquelle R est une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée et Z^+ est un cation minéral ou organique monovalent, comme inhibiteurs de la corrosion carbonique de l'acier, et certaines de leurs associations avec d'autres inhibiteurs non biocompatibles.

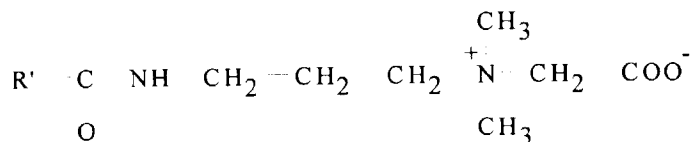
On connaissait aussi par EP 446.616 une activité de même type dans les N-alkyl-amidopropylbétaines, composés également peu toxiques et biodégradables, de structure générale



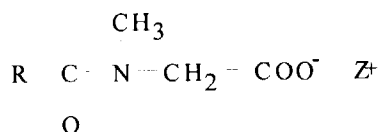
dans laquelle R' est une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, ainsi que celle de certaines de leurs associations avec des inhibiteurs non biocompatibles.

On vient maintenant de trouver une surprenante synergie d'inhibition de la corrosion carbonique du fer dans l'association de N-alcoyl-sarcosines et de N-alkylamidopropylbétaines. On peut exploiter avantageusement cette synergie avec des compositions dont les rapports pondéraux entre ces deux types de composants sont compris entre 25:75 et 75:25, le maximum d'efficacité étant obtenu dans un rapport approximativement équimolaire.

L'invention a donc pour objet un procédé pour l'inhibition de la corrosion carbonique de l'acier dans les milieux aqueux, qui consiste en l'utilisation, à titre d'inhibiteur de corrosion, d'une composition aqueuse comportant comme matière active le mélange de N-alkyl-amidopropylbétaine de formule générale



et d'un sel soluble monovalent de N-alcoyl-sarcosine de formule générale



formules dans lesquelles R ou R' sont indépendamment l'un de l'autre des chaînes hydrocarbonées comportant de 9 à 19 atomes de carbone, et où Z est un cation minéral ou organique monovalent.

On préfère ici la N-lauryl-amidopropylbétaine ou le dérivé industriel correspondant N-coco-amidopropylbétaine [RN 61789-39-7], ou la N-lauroyl-sarcosine ou la N-cocoyl-sarcosine, sous forme de leur sel de sodium dont les RN sont respectivement [137-16-6] et [61791-59-1]. (Dans le présent texte, coco- et cocoyl- ont respectivement la signification reste R- ou reste R-CO- d'acide gras de coco.)

On met en oeuvre l'invention de préférence par injection continue dans le fluide corrosif, à des doses comprises entre 2 et 10 ppm en matière active par rapport au fluide corrosif. On peut également procéder par filmage du métal (traitement par batch).

Les compositions inhibitrices constituées de solutions aqueuses à environ 30% en poids de mélange d'un sel soluble monovalent de N-alcoyl-sarcosine et de N-alkyl-amidopropylbétaine dans un rapport pondéral de 1:3 à 3:1 sont également des objets de l'invention.

Les exemples suivants feront mieux comprendre l'invention.

Exemple 1

On évalue le pouvoir inhibiteur des compositions témoins et des compositions selon l'invention par mesure de la résistance de polarisation d'une éprouvette d'acier plongée dans un milieu corrosif de type NACE constitué d'une solution aqueuse de 50 g/l de chlorure de sodium et 0,25 g/l d'acide acétique, saturé à température ambiante par du gaz carbonique.

On opère dans une cellule de Pyrex de 600 ml comportant, outre une entrée et une sortie des gaz, trois électrodes assujetties à la cellule par des rodages, à savoir une électrode de travail en acier au carbone ordinaire dont la surface de contact avec la solution corrosive est de 1 cm², une électrode de référence au calomel saturé, et une contre électrode de platine à très grande surface de contact avec la solution. On place dans la cellule 500 ml de la solution corrosive ; on introduit ensuite la contre électrode et l'électrode de référence. On désaère par barbotage d'azote pendant une heure et on sature la solution par barbotage de CO₂ pendant une heure supplémentaire, on ajoute l'inhibiteur, et on introduit l'électrode de mesure dont on inspecte le potentiel de corrosion. Lorsque celui-ci s'est stabilisé, ce qui demande environ 30 minutes, on mesure la résistance de polarisation Rp selon le protocole de la norme française NF 15-602-9.

On estime le pouvoir inhibiteur de chaque formule testée par un pourcentage de protection calculé de façon connue selon

$$P\% = 100 \times (R_p - R_{p_0}) / R_p$$

où Rp est la résistance de polarisation mesurée avec inhibiteur, et Rp₀ la résistance de polarisation dans le milieu corrosif témoin, à laquelle correspond une vitesse de corrosion de 1,3 mm/an.

Le N-lauroyl-sarcosinate utilisé est l'ORAMIX®L30 de SEPPIC à environ 30% de matière active dans l'eau. La N-coco-amidopropylbétaine utilisée est obtenue selon un mode connu par condensation de N-coco-amidodiméthylpropylamine avec l'acide chloracétique.

Le tableau 1 donne les pourcentages de protection en fonction de la concentration en inhibiteurs, exprimée en ppm de matière active.

Tableau 1 :

inhibition de la corrosion					
Compositions					
Bétaine	100%	75%	50%	25%	0
Sarcosinate	0	25%	50%	75%	100%
Protection %					
1 ppm	13	30	58	37	10
2 ppm	44	48	75	62	42
5 ppm	69	77	90	89	78
10 ppm	75	91	94	95	88

EP 0 760 402 A1

Tableau 1 : (suite)

inhibition de la corrosion					
Protection %					
20 ppm	88	96	96	96	94
50 ppm	93	96	96	97	96

La synergie entre le N-lauroyl-sarcosinate de sodium et la N-coco-amidopropylbétaine se développe surtout à des faibles dosages, ce qui est très favorable, à pourcentage de protection donné, à l'économie des substances inhibitrices disséminée dans l'environnement. L'optimum correspond au rapport pondérale 50/50. A 2 ppm, le mélange de proportion pondérale 50/50 protège efficacement l'acier (75% de protection). Au même dosage, la N-coco-amidopropylbétaine ou le N-lauroyl-sarcosinate ne donne que 44% ou 42% de protection.

Exemple 2 : Toxicité et biodégradabilité marines.

La toxicité vis-à-vis des organismes marins est déterminée selon les méthodes ISO/DIS 10253 pour les *Skeletonema costatum* (algues) et ISO/TC/147/SCS/WG2 pour les *Acartia tonsa* (crustacés). Ces méthodes sont recommandées par la Convention de Paris pour la Prévention de la Pollution marine.

La toxicité est exprimée en CE_{50} (concentration effective en mg/l, pour inhiber la croissance de 50% de la population pendant 72 heures) pour le *Skeletonema costatum* et en CL_{50} (concentration létale en mg/l, pour détruire 50% de la population en 48 heures) pour les *Acartia tonsa*. Plus la CE_{50} , ou la CL_{50} , est grande, moins le produit est toxique.

La biodégradabilité est déterminée par la norme ISO 1990, BOD -Test for Insoluble Substance-, connue sous le nom de méthode BODIS, recommandée également par la Convention de Paris. Elle est exprimée en pourcentage de dégradation pendant 28 jours.

Les toxicités et biodégradabilités comparées sont consignées dans le tableau 2 ci-après.

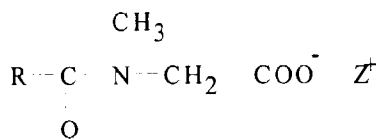
Tableau 2 :

toxicités et biodégradabilités			
Produit	Toxicité (mg/l)		% Bio-dégradabilité
	Skel. CE_{50}	Acart. CL_{50}	
Bétaine	0,87	3,3	100
Sarcosinate	6,6	30-53,4	98
Bétaine/ sarcosine 50/50	2,55	8,01	100

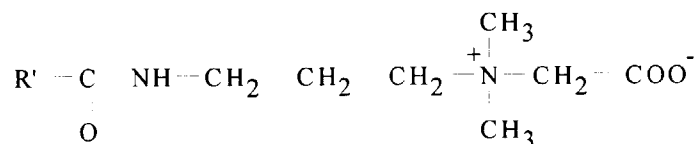
La comparaison des tableaux 1 et 2 montre qu'entre 2 et 5 ppm du mélange (50/50) de N-coco-amidopropylbétaine et de N-lauroyl-sarcosinate de sodium, on peut protéger efficacement l'acier contre la corrosion CO_2 sans provoquer une nuisance à l'environnement.

Revendications

1. Composition constituée d'une solution aqueuse d'un sel hydrosoluble de N-alcyl-sarcosine et de N-alkyl-amidopropylbétaine répondant respectivement aux formules générales



et



dans lesquelles R et R' sont des chaînes hydrocarbonées saturées ou insaturées et comportant de 9 à 19 atomes de carbone et où Z⁺ est un cation minéral ou organique monovalent, le rapport pondéral entre la N-alcoyl-sarcosine et la N-alkyl-amidopropylbétaine étant compris entre 1:3 et 3:1, la teneur de la composition en matière active sel soluble de N-alcoyl-sarcosine + N-alkyl-amidopropylbétaine étant comprise entre 20 et 30 pour-cent en poids.

2. Composition inhibitrice selon la revendication 2 caractérisée en ce que sel soluble de N-alcoyl-sarcosine est le sel de sodium de la N-lauroyl- ou de la N-cocoyl-sarcosine et en ce que la N-alkyl-amidopropylbétaine est la N-lauryl- ou la N-coco-amidopropylbétaine.
3. Utilisation de compositions selon les revendications 1 ou 2 pour l'inhibition de la corrosion carbonique de l'acier dans l'industrie de la production pétrolière.
4. Utilisation selon la revendication 3 caractérisée en ce que l'on injecte dans le milieu aqueux corrosif la composition inhibitrice à raison de 2 à 10 ppm, comptées en matière active N-alcoyl-sarcosine / N-alkyl-amidopropylbétaine.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 96 40 1713

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
D,Y	GB-A-2 028 810 (MALACO AG) 12 Mars 1980 * page 1, ligne 123-127; revendications 1,11,13,19,21,22,26,27 * * page 4, ligne 1-3 * ---	1-4	C23F11/14
D,Y	EP-A-0 446 616 (SCANDINAVIAN OILFIELD CHEMICAL) 18 Septembre 1991 * page 2, ligne 1-25; exemple 3 * ---	1-4	
A	US-A-5 393 464 (MARTIN RICHARD L ET AL) 28 Février 1995 * colonne 8, ligne 23-24 * ---	1	
A	GB-A-1 151 664 (BURNDY CORPORATION) 14 Mai 1969 ---		
A	EP-A-0 026 878 (HOECHST AG) 15 Avril 1981 * revendication 1 * ---		
A	US-A-3 787 227 (MARANS N) 22 Janvier 1974 -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C23F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19 Novembre 1996	Examineur Torfs, F
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1501 03.92 (POMC02)