

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **201791291** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2017.09.29**

(51) Int. Cl. **C09K 8/54** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2015.12.10**

---

(54) **ЖИДКАЯ ИНГИБИРУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СПОСОБ ЕЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КОРРОЗИИ В ТЯЖЕЛОМ СОЛЕВОМ РАСТВОРЕ**

---

(31) **14/567,885; 15000028.9**

(32) **2014.12.11; 2015.01.08**

(33) **US; EP**

(86) **PCT/EP2015/079234**

(87) **WO 2016/092010 2016.06.16**

(71) Заявитель:

**КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД.  
(СН)**

(72) Изобретатель:

**Обейесекере Нихал, Арияратна  
Тенука, Уайлд Джонатан (US)**

(74) Представитель:

**Трошина Л.Ю., Фелицына С.Б. (RU)**

(57) Композиция, которую можно применять в качестве состава для ингибирования коррозии в тяжелых солевых растворах, содержащая по меньшей мере один имидазолин; по меньшей мере один серосодержащий синергист; по меньшей мере один эфир фосфорной кислоты. В предпочтительном варианте осуществления композиция дополнительно содержит связывающее состав поверхностно-активное вещество и/или по меньшей мере одну систему растворителей.

**201791291**  
**A1**

**201791291**  
**A1**

## ЖИДКАЯ ИНГИБИРУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СПОСОБ ЕЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КОРРОЗИИ В ТЯЖЕЛОМ СОЛЕВОМ РАСТВОРЕ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение касается ингибиторов коррозии, в частности ингибиторов коррозии, применяемых в насыщенных и концентрированных растворах солей. Применение указанных ингибиторов коррозии особенно уместно в системах для исследования нефтяных полей, бурения, разработки и переработки, где такие солевые растворы, как растворы хлорида натрия, хлорида кальция, бромида кальция, бромида цинка, нитрата кальция и других солей и их смеси (далее по тексту они также именуется “тяжелые солевые растворы”), являются основными компонентами для рабочих процессов. Применение указанных ингибиторов защищает металлические поверхности, контактирующие с солевыми растворами, при нормальных и повышенных температурах, и где необходимо быстро обеспечить защиту от коррозии для снижения скорости коррозии до незначительного уровня.

Предшествующий уровень техники

Тяжелые солевые растворы применяются на многих различных стадиях разведки, бурения и производственного цикла добычи нефти и газа, в частности как компонент буровых жидкостей, пакерных жидкостей, растворов для ремонта скважин, глушильных растворов и растворов для заканчивания скважин. Пакерные жидкости применяют в межтрубном пространстве, окружающем насосно-компрессорные трубы; растворы для ремонта скважин – это растворы, применяющиеся во время ремонтных работ на скважине; глушильные растворы применяют для консервации скважины, временной или постоянной, путем создания гидростатического давления выше давления пласта с помощью тяжелого солевого раствора; растворы для заканчивания скважин применяют после окончания бурения скважины, но перед тем как на скважине запускают добычу.

Все перечисленные возможности применения используют одно и то же свойство тяжелых солевых растворов, и это их плотность. Во всех случаях плотность раствора подбирают таким образом, чтобы гидростатическое давление столба этого раствора было выше давления в пласте, с целью предотвращения выбросов, но и чтобы он не был настолько тяжелым, что уходил бы в пласт и необратимо повреждал поверхность ствола скважины. Можно применять различные солевые растворы и их смеси, в соответствии с различным давлением пласта, глубиной скважины и ориентацией скважины. Самым легким применяющимся солевым раствором является раствор хлорида натрия (NaCl), который имеет плотность  $1,2 \text{ г/см}^3$ , а самым тяжелым является раствор бромида цинка

( $ZnBr_2$ ), который имеет плотность  $2,65 \text{ г/см}^3$ .

Тяжелые солевые растворы применяются при бурении и заканчивании скважины, и их можно охарактеризовать как воду, содержащую высокую концентрацию растворенных неорганических солей. Более конкретно, тяжелый солевой раствор можно охарактеризовать как водный раствор неорганических солей, применяемый в качестве жидкости для контроля скважины во время фазы заканчивания и фазы ремонта скважины. Тяжелые солевые растворы не содержат твердой фазы, не содержат частиц, которые могут закупорить или повредить продуктивный пласт. Кроме того, соли в тяжелом солевом растворе могут подавлять нежелательные реакции в пласте, такие как набухание глин. Солевые растворы обычно разрабатывают и готовят для конкретных условий, и доступен ряд солей, позволяющий устанавливать значения плотности от 8,4 до более 22 фунтов/галлон (фунт/галл) [от  $1,0$  до  $2,65 \text{ г/см}^3$ ], но чаще от 10 до 18 фунтов/галлон (фунт/галл) [от  $1,2$  до  $2,2 \text{ г/см}^3$ ], и еще чаще от 11,5 до более 17 фунтов/галлон (фунт/галл) [от  $1,4$  до  $2,0 \text{ г/см}^3$ ]. Солевой раствор считают тяжелым соевым раствором в терминах настоящего изобретения, если его плотность составляет  $1,15 \text{ г/см}^3$  или выше, более предпочтительно  $1,2 \text{ г/см}^3$  или выше, еще более предпочтительно  $1,4 \text{ г/см}^3$  или выше. Предпочтительный верхний предел плотности составляет  $2,65 \text{ г/см}^3$ . Предпочтительный диапазон значений плотности составляет от  $1,2$  до  $2,65 \text{ г/см}^3$ , более предпочтительно от  $1,4$  до  $2,2 \text{ г/см}^3$ , еще более предпочтительно от  $1,5$  до  $2,0 \text{ г/см}^3$ .

Распространенные соли, применяющиеся в приготовлении простых солевых растворов или тяжелых солевых растворов, могут включать (но не ограничиваются только ими) индивидуальные соли или смеси нескольких солей, включающие хлорид натрия, хлорид кальция, нитрат кальция и хлорид калия. Более сложные системы солевых растворов или тяжелых солевых растворов могут включать (но не ограничиваются только ими) индивидуальные соли или смеси нескольких солей, включающие бромид кальция, бромид цинка или иодид цинка. Эти сложные солевые растворы в целом коррозионноактивные и дорогие.

Особой проблемой тяжелых солевых растворов является их коррозионная активность. Это обуславливается несколькими отличительными особенностями тяжелых солевых растворов. Во-первых, тяжелые солевые растворы обычно насыщены кислородом; во-вторых, тяжелые солевые растворы являются сильными электролитами и способствуют эффективному переносу электронов и, как следствие, коррозии; наконец, сами тяжелые солевые растворы могут иметь очень низкое значение pH.

Имеется несколько патентов, относящихся к защите от коррозии для тяжелых солевых растворов, и их можно разбить на несколько групп по фундаментальным

химическим принципам, лежащим в их основе.

Первая группа включает применение солей металлов. В US-8007689 применяются металлоиды сурьма или германий. В нем также описана более сложная смесь производных морфолина, ненасыщенного спирта и органической кислоты, где по меньшей мере два из перечисленных содержатся совместно в любой отдельно взятой смеси. Механизмом действия, скорее всего, является улавливание кислорода из восстановителей, а также пассивирование поверхности металла с применением металлоидов.

В US-4849171 описано применение MgO в качестве усилителя, при этом в смеси содержится суперфосфат. В данном случае уменьшение коррозии также происходит по механизму пассивации.

В US-4997583 применяются соли мышьяка в качестве ингибитора коррозии, отдельно или в комбинации с примесью мочевины (в качестве синергиста). Мышьяк-содержащими соединениями являются  $As_2O_3$ ,  $AsBr_3$  или  $NaAs_2O_5$ , обычно добавляемые в количестве 200 м.д. (мышьяка).

В US-2008/0274013 описано применение оксида молибдена и соединений на основе сурьмы, меди и висмута. Их применяют в комбинации с ацетиленовыми аминами или ацетиленовыми спиртами.

В EP-0153192 применяются моно- и двухвалентные соли эриторбиновой кислоты и глюконат (соль натрия и железа). Они могут иметь твердую или жидкую форму. Их смешивают с щелочными металлами, в частности добавляют молибдатные соли. Механизм действия неясен, но постулирована их работа как уловителей, в комбинации с хелатирующим эффектом.

Во всей этой группе патентов применяются соли металлов, где металлический компонент неизменно представляет собой очень тяжелый элемент. Обычно это означает, что данные соли металлов опасны для окружающей среды, поскольку они могут приводить к необратимому подавлению ферментов. Это главный недостаток для такого типа растворов, поскольку их применение обычно не разрешено законодательством.

Следующая группа патентов основана на применении серасодержащих соединений.

В US-4536302 описано применение серасодержащих соесоединений, в которых степень окисления составляет 0 или  $>0$ . Тиоцианат или тиоамид применяют в концентрациях 1 г/см<sup>3</sup>. Кроме того, в указанном документе описано добавление восстанавливающего сахара (моносахарида, дисахарида или олигосахарида), такого как глюкоза, фруктоза, лактоза и т.д. Эти сахара добавляют в еще более высоких

концентрациях – от 2 до 10 г/см<sup>3</sup>.

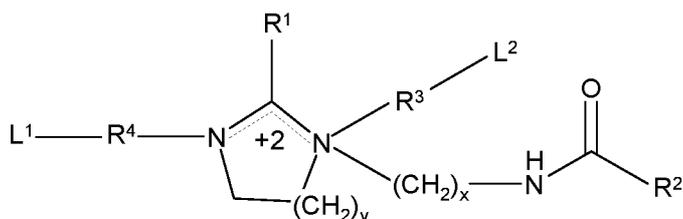
В US-4728446 описана ингибирующая коррозию композиция, содержащая галогенид щелочного или щелочно-земельного металла в воде, ионы цинка и тиоцианат-ионы.

В US-4784778 и US-4784779 описано применение 2-меркаптоэтанола, тиоцианата натрия, аммония и/или кальция, с добавлением или без добавления антиоксидантов типа альдоз, таких как арабиноза, аскорбиновая кислота, изоаскорбиновая кислота, глюконовая кислота и т.д. В качестве дополнительного компонента указан также тиогликолят аммония. Следует отметить, что судя по экспериментальным данным, требуется очень высокая концентрация ингибитора.

В US-4980074 описан ингибитор коррозии в виде смеси растворимых алифатических или ароматических альдегидов с ненасыщенными по олефиновому типу фрагментами или без них, в комбинации с тиоцианатами щелочных металлов или тиоцианатами аммония.

В EP-0139260 описаны фосфор-содержащие соединения и применение фосфониевых солей, таких как трифенилфосфин. Они находятся в комбинации с тиоцианатом, а также с коммерческим продуктом, имеющим название “TRETOLITE™ KI-86”. “TRETOLITE™ KI-86” описан как препарат на основе амина Манниха.

В WO-2009/076258 описано бис-кватернизованное соединение для подавления коррозии и/или удаления углеводородных отложений, применительно к нефтяной и газовой отрасли, имеющее общую формулу:



(a) где R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> независимо выбраны из группы, состоящей из: незамещенного разветвленного, линейного или циклического алкила или алкенила, содержащего от 1 до примерно 29 атомов углерода в главной цепи; частично или полностью замещенного разветвленного, линейного или циклического алкила или алкенила, содержащего от 1 до примерно 29 атомов углерода в главной цепи, где указанные типы замещения включают окисление, сульфирование и/или фосфорилирование; и их комбинации;

(b) L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> каждый представляют собой фрагмент, независимо выбранный из группы, состоящей из: -H, -CO<sub>2</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>, -CONH<sub>2</sub>, -CONHR<sup>4</sup>, -CON(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub> и их комбинаций; где каждый R<sup>4</sup> независимо выбран из группы, состоящей из:

разветвленного или неразветвленного алкила, арила, алкиларила, циклоалкила и гетероароматических групп, содержащих от 1 до примерно 10 атомов углерода, и их комбинаций;

(с)  $x$  составляет от 1 до примерно 10; и

(d)  $y$  составляет от 1 до примерно 5,

которое можно применять совместно с эфиром фосфорной кислоты и меркаптановым синергистом.

В WO-2012/063055 описаны композиции, содержащие по меньшей мере одно соединение, представляющее собой производное C<sub>5</sub>-C<sub>21</sub> алкилгидроксиэтил имидазолина с раскрытым циклом и четвертичное аммониевое соединение. Одной группой соединений, которые описаны как подходящие для применения, являются амфоацетаты, алкиламидаминглицинаты или амфокарбоксилглицинаты. Две другие группы представляют собой диацетаты и амфосульфونات. Описано, что производные C<sub>5</sub>-C<sub>21</sub> алкилгидроксиэтил имидазолинов с раскрытым циклом особенно эффективны при применении в комбинации с четвертичными алкиламинами (четвертичными алкильными аммониевыми соединениями) и/или четвертичными сложноэфирными алкиламинами (четвертичными алкильными сложноэфирными аммониевыми соединениями).

Коррозия, вызываемая тяжелыми солевыми растворами, фундаментально отличается от коррозии, наблюдающейся во время стандартного производственного процесса, в котором применяются обычные солевые растворы. Обычные солевые растворы являются предметом документов WO-2009/076258 и WO-2012/063055. В коррозии, наблюдаемой во время стандартного производственного процесса (такая, как описано в WO-2009/076258 и WO-2012/063055), задействованы солевые растворы с плотностью < 1.4 г/см<sup>3</sup>, и она является бескислородной. Этот тип коррозии вызван растворением коррозионноактивных веществ, чаще всего CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S.

С другой стороны, тяжелые солевые растворы создают следующие уникальные проблемы химику, работающему на нефтедобывающем производстве:

- Во-первых, они высоко насыщенные, часто реакционно-способными двухвалентными ионами. Это создает проблему растворимости для любого ингибитора коррозии, что обычно не наблюдается в менее насыщенных обычных солевых растворах. Это также благоприятствует более всепроникающему механизму коррозии, с такими аспектами как механизм хлоридного коррозионного растрескивания, а также в целом более высокой скорости коррозии из-за высокой электропроводности раствора. Растворимость ингибиторов коррозии становится еще более проблемной, когда присутствуют высокие концентрации кальция, цинка, или бромида. Такие ионы

практически отсутствуют в стандартных промышленных водах на нефтяных месторождениях (таких как описанные в процитированных источниках из предшествующего уровня техники).

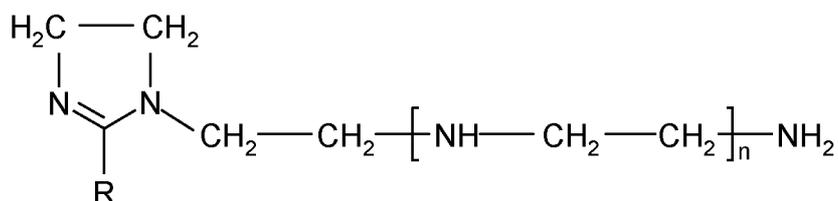
- Во-вторых, происходит кислородная коррозия. Тяжелые солевые растворы вводятся в скважину с поверхности, и поэтому они полностью насыщены кислородом. Это абсолютно не так при производственных операциях, в которых промышленные воды выходят из пластового резервуара и вытекают на поверхность, вследствие чего они абсолютно не содержат кислорода. Присутствие кислорода в тяжелых солевых растворах создает очень коррозионно-агрессивную среду, и требуется применять особые ноу-хау и химию для решения проблемы присутствующего кислорода, такие как описаны в настоящем изобретении.

Таблица сравнения плотности тяжелых солевых растворов и обычной минерализованной пластовой воды (WO-2009/076258 и WO-2012/0630553).

Компонент	Солевой раствор А WO-2012/063055	Солевой раствор из таблицы 3 WO-2009/076258	NaCl Тяжелый солевой раствор	CaCl <sub>2</sub> Тяжелый солевой раствор	KCl Тяжелый солевой раствор
NaCl	74,13	18,6793	311,265		
KCl	0,71	0,225			252,43
MgCl <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O	4,21	1,3284			
CaCl <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O	17,19	0,8031		540,632	
SrCl <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O		0,0578			
BaCl <sub>2</sub> . 2 H <sub>2</sub> O		0,0023			
NaHCO <sub>3</sub>	0,68	2,5076			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,02	0,9067			
Общее кол-во р- ренных солей (мг/см <sup>3</sup> )	86226	22527	311265	540632	252430
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	1,096	1,024	1,198	1,389	1,162
Плотность (фунт/галл)	9,14	8,54	10	11,6	9,7

Таким образом, из приведенной таблицы видно, что солевой раствор А (WO-2012/063055) действительно содержит соли, но все равно намного меньше, чем даже самый легкий солевой раствор (KCl), применяющийся при обслуживании скважины и общих работах на скважине. Кроме того, солевой раствор А представляет собой типичную композицию пластовых вод и состоит из композиции различных солей, что не так в случае искусственно приготовленных тяжелых солевых растворов для заканчивания и бурения.

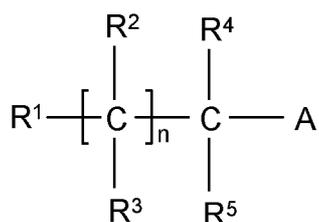
В WO-98/41673 описаны композиции для ингибирования коррозии железа и черных металлов в тяжелых солевых растворах, содержащие, в качестве активного компонента, по меньшей мере один алкил-поли(этиленамино)-имидазолин или 2-алкил-поли-3-(этиленамино)-1,3-диазолин, имеющий общую формулу



где

R представляет собой линейную или разветвленную, насыщенную или ненасыщенную углеводородную цепь, содержащую 10 - 22 атома углерода, и где n представляет собой число от 0 до 3,

и по меньшей мере одну меркапто-кислоту, имеющую общую формулу



где

n от 0 до 3,

R<sup>1</sup> представляет собой H или SH,

R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup> вместе или независимо представляют собой C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, CON(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>) или COOR<sup>8</sup>,

R<sup>4</sup> и R<sup>5</sup> вместе или независимо представляют собой OH, NH<sub>2</sub> или SH, когда R<sup>1</sup> ≠ SH,

R<sup>6</sup> и R<sup>7</sup> вместе или независимо представляют собой H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sup>8</sup> представляет собой H или C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

при этом R<sup>2</sup> - R<sup>5</sup> могут быть включены в ароматический цикл, когда n = 1,

A представляет собой COOH, SO<sub>3</sub>H, OSO<sub>3</sub>H, PO<sub>3</sub>H или OPO<sub>3</sub>H кислотную группу,

и мольное соотношение между компонентом(-ами), представляющим(-ими) собой меркапто-кислоту, и компонентом(-ами), представляющим(-ими) собой имидазолин, составляет от 1,0 до 1,5.

В целом, механизмом работы серосодержащих соединений является образование пассивирующего слоя, что представляет собой очень эффективное средство подавления коррозии. Однако повышается риск коррозионного растрескивания, и считают, что некоторые аварии в нефтегазодобывающей промышленности произошли из-за применения серосодержащих соединений как единственного средства для эффективного подавления коррозии.

Пленкообразующие амины также обсуждались в патентной литературе, но в целом для них полагают более низкую эффективность и несовместимость со многими типами

тяжелых солевых растворов

В US-4304677 описано применение нескольких различных добавок для тяжелых солевых растворов, включая ингибиторы коррозии. Такие вещества включали ингибиторы коррозии на основе триэтанолamina, пропаргилового спирта, пиридина и его производных, последний из перечисленных можно считать аминным пленкообразователем.

В US-4292183 описано применение коммерчески доступных пакетов ингибиторов, таких как “TRETOLITE™ KW-12” и “MAGCOBAR 101”, которые описаны как пленкообразующие аминные ингибиторы коррозии

В других патентах из предшествующего уровня техники используются другие типы химии.

US-6149834 касается применения не в нефтедобыче, а для ингибирования хлоридных солей, использующихся для борьбы с обледенением – в техническом плане эти области похожи. В этом случае ингибитор коррозии состоит из обессахаренной мелассы от сахарной свеклы, которую применяют в количестве от 5 до 25 вес.% относительно хлоридной соли, и кроме того указано, что небольшие количества цинк-фосфор-содержащих солей повышают эффективность.

В US-4046197 назван коммерческий продукт (Corexit 7720), применяющийся вместе с системой доставки для суспензии соли.

В WO-2000/039359 описано применение хелатирующих агентов, таких как 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (PBTC) и гидроксифосфон-уксусная кислота (HPA) с фосфонкарбоновой кислотой (POCA). Также добавляют азолы, такие как меркаптобензотриазолы (MBT), бензотриазолы (BT), толилтриазолы и т.д.

Ингибиторы коррозии, применяющиеся для защиты при использовании стимулирующих кислот, также в чем-то родственные, поскольку наблюдаются аналогии в данной области техники при сравнении с ингибиторами для тяжелых солевых растворов.

В US-2006/0264335 описано применение терпенов в качестве усилителей, например каротина, лимонена, камфоры, ментола и т.д.

В US-6511613 применяется пропаргиловый спирт как основной ингибитор с иод-содержащими соединениями в качестве усилителя. Это, возможно, наиболее распространенный метод в области защиты от кислотной коррозии.

В US-5976416 обсуждается более классический подход к ингибированию коррозии от органических кислот, где четвертичные соли аммония и активаторы комбинируют с тиогликолевой кислотой и тиосульфатами.

В US-6192987 описано применение одного или больше ацетиленовых спиртов и

гексаметилен-тетрамина.

Целью настоящего изобретения является разработка новых препаратов ингибиторов коррозии, которые уменьшают скорость коррозии до пренебрежимо малых значений в тяжелых солевых растворах. Скорость коррозии можно считать пренебрежимо малой, если она составляет <4 миллидьюймов в год (далее в тексте обозначается как мд/г). Кроме того, целью настоящего изобретения является обеспечение намного более высокой эффективности, чем в предшествующем уровне техники. Кроме того, целью настоящего изобретения является применимость и совместимость со всеми применяющимися в нефтяной промышленности типами тяжелых солевых растворов, включая нитрат кальция, который часто не указывают особым образом в данной области техники. Кроме того, целью настоящего изобретения является разработка продукта, который может работать эффективно и с желаемым уровнем подавления коррозии без добавления поглотителей кислорода или восстановителя. Кроме того, целью настоящего изобретения является обеспечение защиты от коррозии в особенности при высокой температуре, а также при низкой температуре, в свете тренда на бурение более глубоких, горячих скважин с более высоким давлением. Кроме того, целью настоящего изобретения является разработка ингибитора коррозии, состоящего полностью из органических компонентов, без солевых или неорганических компонентов, и особенно без тяжелых металлов, что позволит получить безвредный для окружающей среды ингибитор коррозии. Кроме того, другой целью настоящего изобретения является разработка ингибитора коррозии, который не вызывает (или не способствует каким-либо иным образом) дополнительного риска коррозионного растрескивания.

Другой целью настоящего изобретения является приготовление пакета ингибиторов коррозии, состоящего из нескольких ингредиентов и комбинации ингредиентов, что обеспечит гибкость и возможность применения по всему миру, в соответствии с местным законодательством. Другой целью настоящего изобретения является разработка состава, кинетически снижающего скорость коррозии намного быстрее, чем любые другие продукты, известные в предшествующем уровне техники.

Перечисленные и другие цели настоящего изобретения более подробно описаны в настоящей заявке ниже.

#### Сущность изобретения

В первом аспекте, в настоящем изобретении описано применение композиции, содержащей

1. по меньшей мере один имидазолин,
2. по меньшей мере один серосодержащий синергист, и

3. по меньшей мере один эфир фосфорной кислоты, в качестве ингибитора коррозии в тяжелом солевом растворе, имеющем плотность от 1,15 до 2,65 г/см<sup>3</sup>.

В предпочтительном варианте осуществления, композиция дополнительно содержит

4. связывающее состав поверхностно-активное вещество; и/или

5. по меньшей мере одну систему растворителей.

Во втором аспекте, в настоящем изобретении описан способ ингибирования коррозии, вызываемой тяжелыми солевыми растворами, включающий добавление композиции по первому аспекту в качестве ингибитора коррозии к системе, содержащей тяжелый солевой раствор и имеющей плотность от 1,15 до 2,65 г/см<sup>3</sup>.

В третьем аспекте, настоящее изобретение касается применения эфира фосфорной кислоты для усиления ингибирования коррозии в тяжелом солевом растворе, где тяжелый солевой раствор содержит по меньшей мере один имидазолин и по меньшей мере один серосодержащий синергист и имеет плотность от 1,15 до 2,65 г/см<sup>3</sup>.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, композиция содержит по меньшей мере один компонент из каждой из групп 1, 2 и 3.

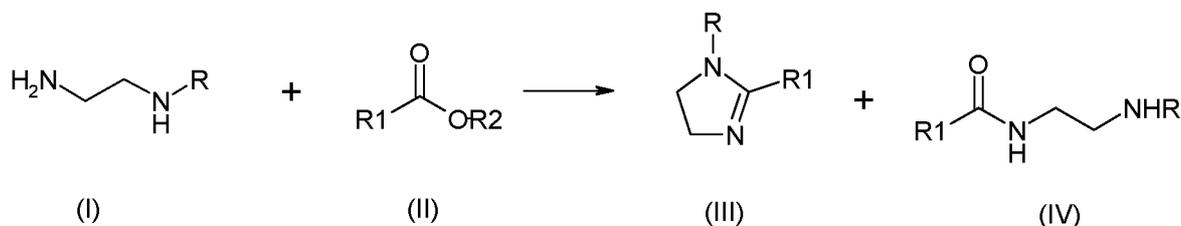
В другом предпочтительном варианте осуществления, присутствует компонент из группы 4, вместе с компонентами из каждой из групп 1, 2 и 3.

В другом предпочтительном варианте осуществления, присутствует компонент из группы 5, вместе с компонентами из каждой из групп 1, 2 и 3.

В другом предпочтительном варианте осуществления, присутствуют оба компонента из групп 4 и 5, вместе с компонентами из каждой из групп 1, 2 и 3.

#### Группа 1

Соединения из группы 1 предпочтительно получают конденсацией этилендиаминового соединения (I) с кислотным или сложноэфирным соединением (II), что приводит к образованию имидазолина (III) и амидоamina (IV).



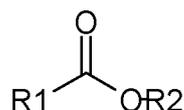
В формулах I, III и IV,

R представляет собой -H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH)<sub>x</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>,

x представляет собой число от 0 до 200,

R1 представляет собой C<sub>3</sub> - C<sub>29</sub> алифатическую углеводородную группу.

Формула II изображает сложный эфир.

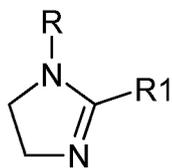


В формуле II, R2 представляет собой H или остаток, образующийся из метанола, этанола, изопропанола, гликоля или глицерина путем отрыва одного атома водорода от группы OH.

В предпочтительном варианте осуществления, R1 выбран из линейного алкила, мононенасыщенного алкенила, диненасыщенного алкенила, триненасыщенного алкенила, олиго-ненасыщенного алкила, разветвленного алкила и циклического алкила. Более предпочтительный R1 имеет длину цепи от 7 до 21, в частности от 11 до 17 атомов углерода. Также более предпочтительно, когда R1 выбран из линейного или разветвленного алкила, мононенасыщенного алкенила или диненасыщенного алкенила. R1 может иметь природное распределение углеводородных заместителей или может представлять собой смеси указанных выше углеводородных фрагментов. R1 представляет собой углеродную цепочку кислотного или сложноэфирного соединения (II). Кислотное или сложноэфирное соединение (II) предпочтительно выбрано из жирных кислот таллового масла и их производных (TOFA), кокосового масла и его производных, жирных кислот таллового жира и их производных (Tallow), нафтеновых кислот и их производных, жирных кислот соевого масла и их производных (Соя), олеиновой кислоты и ее производных.

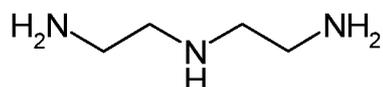
Этилендиаминовое соединение (I) предпочтительно выбрано из тетраэтиленпентамина (TEPA), диэтилентриамина (DETA), триэтилентетрамина (TETA), аминоэтилэтанолamina (AEEA) или любого другого полиэтилендиамина.

Структура имидазолина изображена ниже на рисунке.

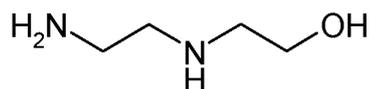


(III)

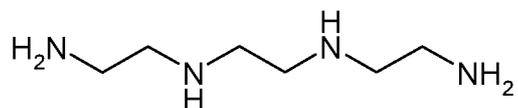
R является остатком этилендиаминового соединения и, как описано выше, чаще всего представляет собой TEPA, TETA, DETA, AEEA и полиамин. Однако в целом оно может представлять собой любой тип этилендиамин-содержащего соединения.



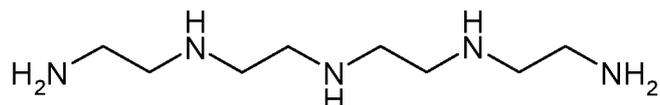
DETA



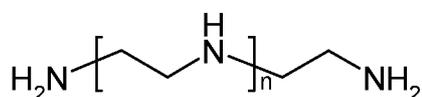
AEEA



TETA



TEPA

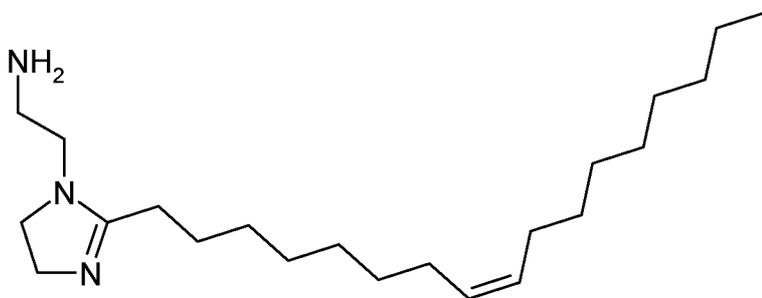
Полиэтилендиамины ( $n = 0 - 200$ )

Доступно много коммерческих имидазолинов, выбор имидазолинов очень широк и для ингибирующих коррозию составов по настоящему изобретению он может включать (но не ограничивается только ими) 1:1 (мольное соотношение) TOFA/DETA имидазолин, 2:1 TOFA/DETA амидо имидазолин, 1:1 TOFA/TETA имидазолин, 2:1 TOFA/TETA амидо имидазолин, 2:1 TOFA/TETA бисимидазолин, 1:1 TOFA/TEPA имидазолин, 2:1 TOFA/TEPA амидо имидазолин, 2:1 TOFA/TEPA бисимидазолин, 3:1 TOFA/TEPA амидо бисимидазолин, 1:1 TOFA/AEEA имидазолин, 2:1 TOFA/AEEA амидо имидазолин, 1:1 TOFA/ полиамин имидазолин, 2:1 TOFA/полиамин имидазолин, 2:1 TOFA/полиамин амидо имидазолин, 2:1 TOFA/полиамин бисимидазолин, 3:1 TOFA/TEPA полиамин амидо бисимидазолин, 1:1 соя/DETA имидазолин, 2:1 соя/DETA амидо имидазолин, 1:1 соя/ TETA имидазолин, 2:1 соя/TETA амидо имидазолин, 2:1 соя/TETA бисимидазолин, 1:1 соя/TEPA имидазолин, 2:1 соя/TEPA амидо имидазолин, 2:1 соя/TEPA бисимидазолин, 3:1 TOFA/TEPA амидо бисимидазолин, 1:1 соя/AEEA имидазолин, 2:1 соя/AEEA амидоимидазолин, 1:1 соя/полиамин имидазолин, 2:1 соя/полиамин имидазолин, 2:1 соя/полиамин амидо имидазолин, 2:1 соя/полиамин бисимидазолин, 1:1 Талловый жир/DETA имидазолин, 2:1 Талловый жир/DETA амидо имидазолин, 1:1 Талловый жир/TETA имидазолин, 2:1 Талловый жир/TETA амидо имидазолин, 2:1 Талловый жир/TETA бисимидазолин, 1:1 Талловый жир/TEPA имидазолин, 2:1 Талловый жир/TEPA амидо имидазолин, 2:1 Талловый жир/TEPA бисимидазолин, 3:1 Талловый жир/TEPA амидо бисимидазолин, 1:1 Талловый жир/AEEA имидазолин, 2:1 Талловый жир/AEEA амидо имидазолин, 1:1 Талловый жир/полиамин имидазолин, 2:1 Талловый жир/полиамин

имидазолин, 2:1 Талловый жир/полиамин амидо имидазолин, 2:1 Талловый жир/полиамин бисимидазолин и 3:1 Талловый жир/ТЭРА полиамин амидо бисимидазолин – также есть продукты, имеющие другие мольные соотношения кислоты к амину, и все мольные соотношения могут рассматриваться для составов, ингибирующих коррозию, по настоящему изобретению. Приведенные выше мольные соотношения относятся к мольным соотношениям соединений, имеющих формулы (I) и (II), и их реакция может давать смесь соединений, имеющих формулы (III) и (IV).

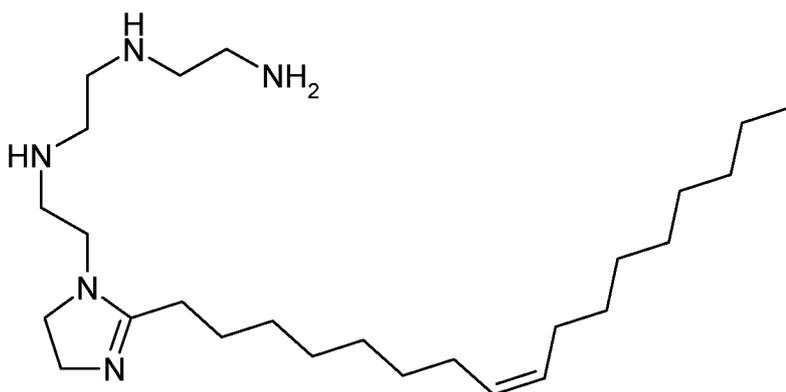
Имидазолин предпочтительно выбран из TOFA-DETA имидазолина, TOFA-полиамин имидазолина или TOFA-ТЭРА имидазолина.

Одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения является применение 1:1 Талловый жир/DETA имидазолина, изображенного на формуле ниже:



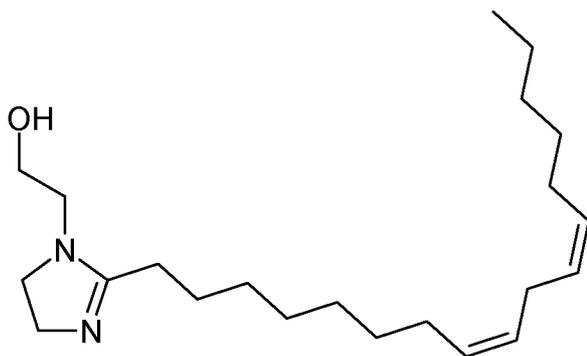
Жирная кислота таллового жира и диэтилентриамин

Другим предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения является применение 1:1 Талловый жир/ТЭРА имидазолина, изображенного на формуле ниже:



Жирная кислота таллового жира и тетраэтиленпентамин

Другим предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения является применение 1/1 соя/АЕЕА имидазолина, изображенного на формуле ниже:



Жирная кислота соевого масла и аминоэтилэтанолламин

Группа 2

Серосодержащие синергисты в целом представляют собой любое серосодержащее соединение, ионное или ковалентное по своей природе.

Предпочтительные серосодержащие синергисты входят в одну из 5 общих категорий, представленных следующими формулами:

$C_nH_{2n+1}SH$  где n представляет собой число от 1 до 18

$M_x(S_2O_3)_y$  где x = 2, и y = 1, и M = Li, Na, K, Ag, Cu или  $NH_4$ ;

x = 1, и y = 1, и M = Mg, Ca, Sr, Cu, Zn, Pb или Fe;

x = 2, и y = 3, и M = Al, Bi или Fe

$M(SCN)_x$  где x = 1, и M = Li, Na, K, Ag, Cu или  $NH_4$ ;

x = 2, и M = Mg, Ca, Sr, Cu, Zn, Pb или Fe;

x = 3, и M = Al, Bi или Fe

$M(HSCH_2COO)_x$  где x = 1, и M = Li, Na, K, Ag, Cu или  $NH_4$ ;

x = 2, и M = Mg, Ca, Sr, Cu, Zn, Pb или Fe;

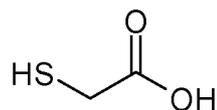
x = 3, и M = Al, Bi или Fe

$S=C(NH)_2R_5R_6$  где  $R_5$  и/или  $R_6$  представляют собой H,  $C_1 - C_{10}$  алкил,  $C_2 - C_{10}$  алкен или  $C_5 - C_9$  арил или их смеси/полимеры.

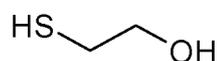
Серосодержащие синергисты предпочтительно выбраны из группы, состоящей из тиогликолевой кислоты, тиосульфата натрия, тиосульфита аммония, тиосульфата аммония, тиосульфата натрия, тиосульфата калия, тиосульфита калия, тиомочевины, тиоцианата натрия, тиоцианата аммония и тиоцианата кальция, тиогликолята натрия, тиогликолята аммония, политиомочевин и их производных, таких как 1,2-диэтилтиомочевина, пропилтиомочевина, 1,1-дифенилтиомочевина, тиокарбанилид, 1,2-дибутилтиомочевина, дитиомочевины тиоацетамид, тионикотинамида или тиобензамида, 2-меркаптоэтанола, 3-(метилтио)пропанола, тиоуксусной кислоты, цистеамина, 3-хлор-1-пропантиола, 1-меркапто-2-пропанола, 2,3-димеркапто-1-пропанола, 2-метоксиэтан-тиола, 3-меркапто-1-пропанола, 2,3-димеркапто-1-пропанола, 1-тио-глицерина, 1,3-пропан-

дитиола, меркаптоянтарной кислоты, цистеина, N-карбамоил-L-цистеина, N-ацетилцистеина, 4-меркапто-1-бутанола, 1-бутандитиола, 1,4-бутандитиола, 2,2'-тиодиэтантиола, 4-циано-1-бутантиола, циклопентантиола, 1,5-пентандитиола, 2-метил-1-бутантиола, 2,3,5,6-тетрафторбензолтиофенола, 4-хлортиофенола, 2-меркаптофенола, тиофенола, циклогексилтиола, 4-меркаптобензойной кислоты, тиосалициловой кислоты, 2-этилгексантиола.

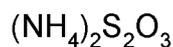
Одним предпочтительным серосодержащим синергистом является тиогликолевая кислота, имеющая следующую структуру:



В другом предпочтительном варианте осуществления, применяют 2-меркаптоэтанол, имеющий следующую структуру:

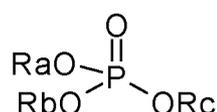


В другом предпочтительном варианте осуществления, применяют тиосульфат аммония, имеющий следующую структуру:



### Группа 3

Эфиры фосфорной кислоты или органофосфаты предпочтительно имеют общую формулу:



где Ra, Rb и Rc независимо выбраны из H или углеводородной группы, которая может содержать атомы кислорода или азота, где число атомов углерода составляет от 1 до 49.

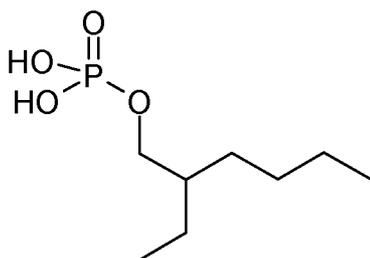
В предпочтительном варианте осуществления, по меньшей мере один из Ra, Rb и Rc представляет собой этокси-группу.

В другом предпочтительном варианте осуществления, указанная углеводородная группа состоит из алкильного или алкенильного остатка. В другом предпочтительном варианте осуществления, число атомов углерода в Ra, Rb или Rc составляет от 4 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 8 до 22, более предпочтительно от 12 до 18 атомов углерода.

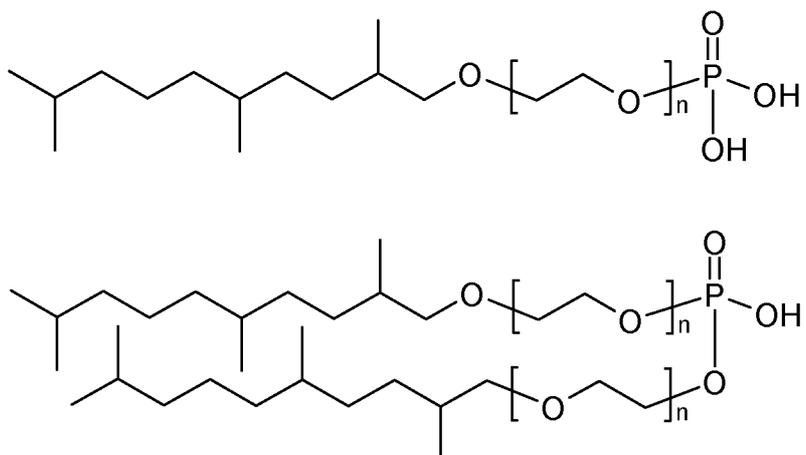
Ra, Rb и Rc могут иметь терминальный атом водорода. Этот терминальный атом водорода может быть заменен на гидроксильную, бензильную или карбоксильную

кислотную группу. Сами углеводородные цепи могут быть насыщенными или ненасыщенными, в зависимости от источника углеводородной группы или степени этоксилирования. В одном варианте осуществления, они содержат внутри углеводородной группы такие группы, как карбоксильная группа (-COO-), кислород (-O-) или вторичная аминогруппа (-NH-). “Внутри углеводородной группы” означает, что такие группы не являются терминальными группами.

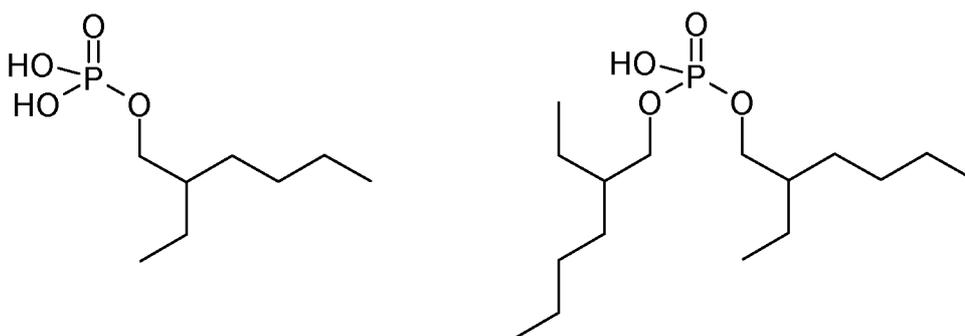
В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, применяющийся эфир фосфорной кислоты представляет собой 2-этилгексилвый эфир фосфорной кислоты, структура которого изображена ниже:



В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения применяется поли(окси-1,2-этандил) альфа-изотридецил-омега-гидрокси-фосфат:

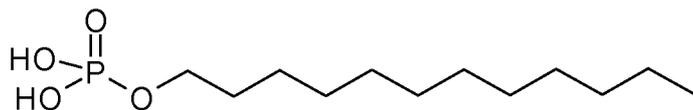


В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения применяется моно/ди 2-этилгексилвый эфир фосфорной кислоты:

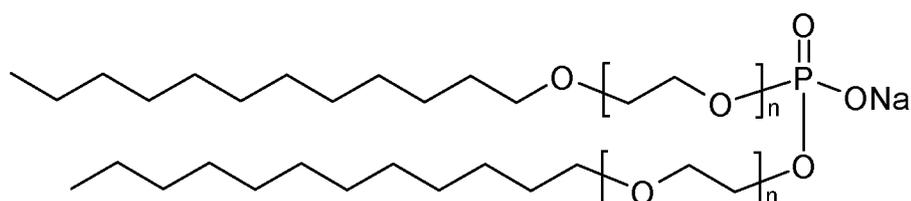
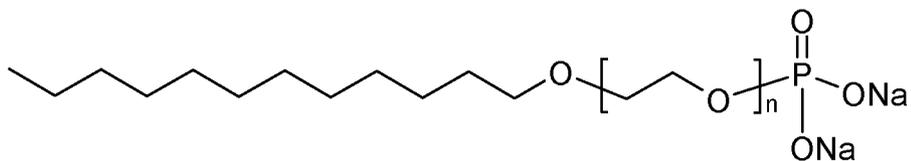


В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения

применяется кокосовый алкиловый эфир фосфорной кислоты:

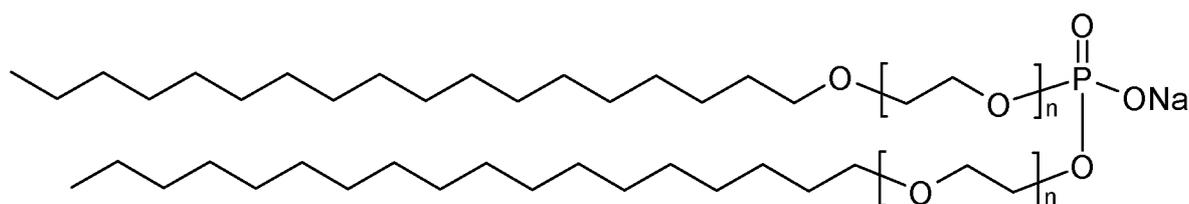
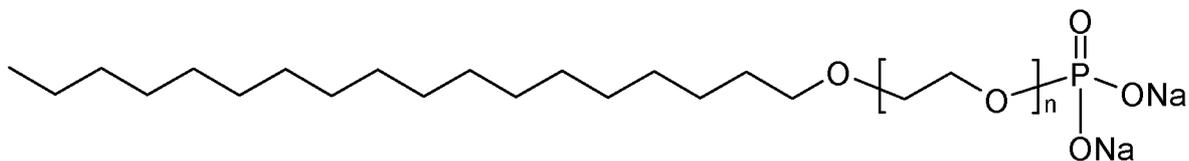


В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения применяются натриевые соли лаурил полиоксиэтилового (4EO) эфира фосфорной кислоты:



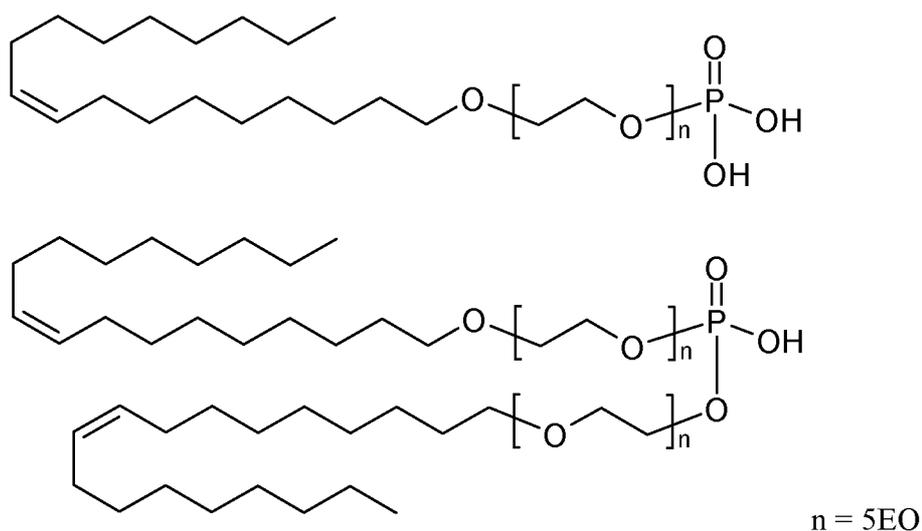
n = 4

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения применяются натриевые соли стеарил полиоксоэтилового (4EO) эфира фосфорной кислоты:

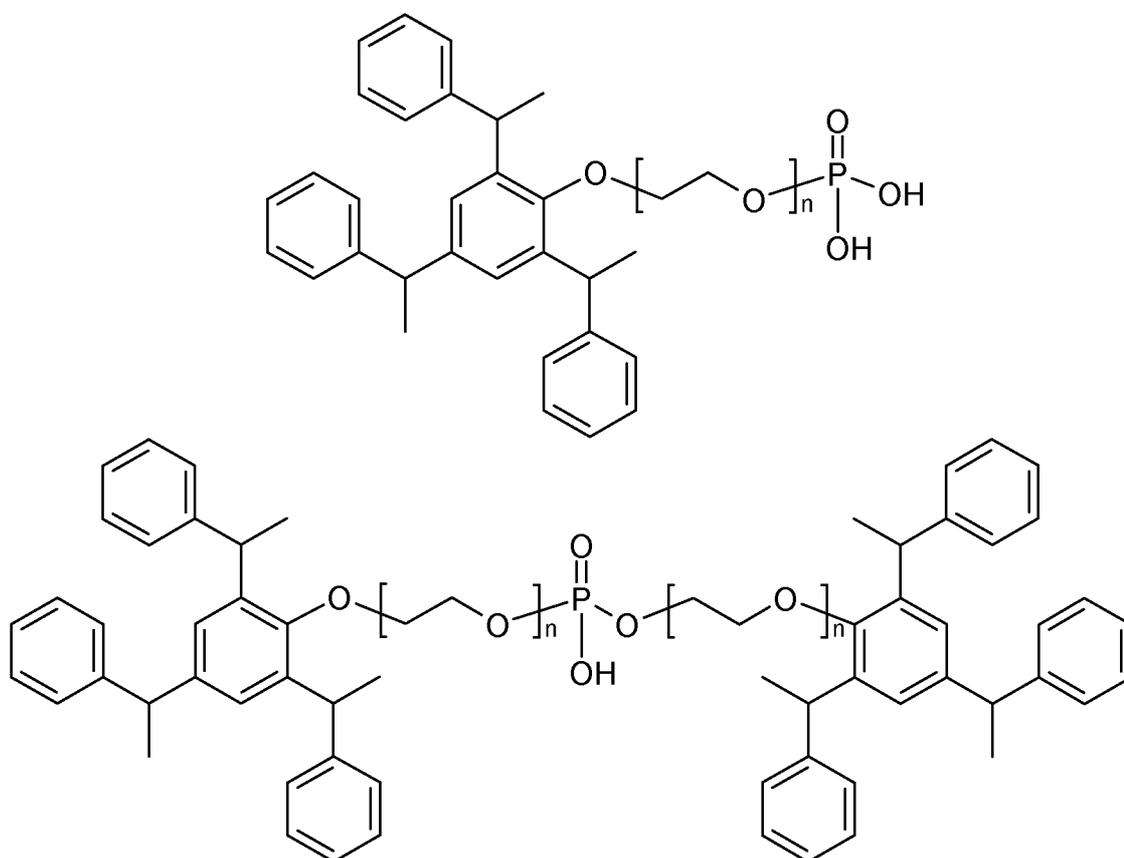


n = 4

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения применяется олеил полиэтиокси-эфир фосфорной кислоты (5 EO):



В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения применяется кислотная форма тристирилфенолэфирного фосфата:



Квалифицированному специалисту в данной области хорошо известно, что предпочтительно применение линейно-цепочечных алкильных или алкенильных групп для Ra, Rb и Rc относительно высокоразветвленных групп, если принимать во внимание биоразлагаемость финальной молекулы эфира фосфорной кислоты. Эфир фосфорной кислоты с высокоразветвленными алкильными или алкенильными группами демонстрирует намного более высокую биоразлагаемость, поскольку природные бактерии более приспособлены разлагать данную молекулу, по сравнению с линейно-цепочечными

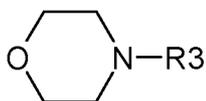
алкильными или алкенильными группами. Кроме того, моно/ди эфирное соотношение является переменной, которая, как было обнаружено, влияет на тенденцию образования эмульсии у молекулы эфира фосфорной кислоты, когда присутствуют масляная и водная смеси. Квалифицированному специалисту в данной области также известно, что эфиры фосфорной кислоты, обогащенные моно-эфирами, не способствуют образованию масляно-водных эмульсий, а присутствие высоких концентраций диэфиров в эфирах фосфорной кислоты вызывает тенденцию к формированию более устойчивых масляно-водных эмульсий.

#### Группа 4

Связывающие рецептуру поверхностно-активные вещества представляют собой последнюю группу, которая соединяет вместе синергетическую смесь других компонентов. Согласно определению в рамках настоящего текста, связующее поверхностно-активное вещество представляет собой компонент, который позволяет смеси всех компонентов оставаться единой фазой без разделения или выпадения осадка твердых частиц. Добавление данного компонента необходимо обычно вследствие того, что компоненты из Групп 1, 2 и 3 обладают свойствами поверхностно-активных веществ и могут характеризоваться очень разными значениями гидрофильно-липофильного баланса (HLB). В результате этого, весьма типично для указанных компонентов быть в иных условиях несовместимыми друг с другом из-за несмешиваемости. Добавление связующего поверхностно-активного вещества (или взаимного растворителя) модифицирует поверхностное натяжение между компонентами в сторону выравнивания их по отношению друг к другу, и тем самым делает возможным образование единой фазы.

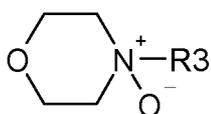
Существует целый ряд разных связывающих рецептуру поверхностно-активных веществ, которые могут применяться, и они должны быть известны квалифицированным специалистам в данной области. Пять классов соединений для данной цели:

а. Морфолин и его производное, имеющее общую формулу:



где R3 представляет собой H, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> алкил C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> алкиламин,

или



где R3 представляет собой H, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> алкил, C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> алкиламин,

Данные морфолиновые соединения могут представлять собой алкилморфолин и

его производные, алкиламиноморфолин и его производные, алкилморфолин оксиды, алкиламиноморфолин оксид и его производные или любую другую морфолиновую структуру. В одном предпочтительном варианте осуществления применяют N-метилморфолин; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют N-этилморфолин; В другом предпочтительном варианте осуществления применяют N-метилморфолин оксид; В другом предпочтительном варианте осуществления применяют аминопропилморфолин.

b. Нонилфенол этоксилаты: нонилфенол этоксилаты применялись для того, чтобы способствовать связыванию между собой описанных выше компонентов состава. Степень этоксилирования может составлять от 4 моль этиленоксида (ЭО) до 100 моль этиленоксида. Степень этоксилирования предпочтительно составляет от 6 до 60, более предпочтительно от 9 до 40. В одном предпочтительном варианте осуществления применяют нонилфенол этоксилат с 4 молями ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют нонилфенол этоксилат с 6 молями ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют нонилфенол этоксилат с 9 молями ЭО; В другом предпочтительном варианте осуществления применяют нонилфенол этоксилат с 60 молями ЭО.

c. Этоксилированные спирты, имеющие формулу



где

R<sub>4</sub> представляет собой алифатический C<sub>8</sub> - C<sub>18</sub> углеводородный фрагмент,

A представляет собой этиленовую группу, и

x представляет собой число от 2 до 100.

Предпочтительно, R<sub>4</sub> представляет собой алкил или алкенил. R<sub>4</sub> может быть линейным или разветвленным. Предпочтительно, R<sub>4</sub> содержит от 12 до 16 атомов углерода. В другом предпочтительном варианте осуществления, x представляет собой число от 7 до 40, более предпочтительно от 10 до 20.

В одном предпочтительном варианте осуществления применяют линейный C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> спирт 7 молями ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют кокосовый (C<sub>12</sub> - C<sub>16</sub>) жирный алкил этоксилат с 20 молями ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют C<sub>13</sub> разветвленный (изотридециловый) спирт с 40 молями ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют C<sub>12</sub>/C<sub>15</sub> оксо спирт-этоксилат с 10 молями ЭО.

d. Этоксилированные алкиламины, имеющие формулу



где

R4 представляет собой алифатический C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> углеводородный фрагмент,

A представляет собой этиленовую группу, и

x представляет собой число от 2 до 100.

или



где

R4 представляет собой алифатический C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> углеводородный фрагмент,

A представляет собой этиленовую группу, и

x представляет собой число от 2 - 100.

или



где

R4 представляет собой алифатический C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> углеводородный фрагмент,

A представляет собой этиленовую группу, и

x представляет собой число от 2 до 100.

Предпочтительно, R4 является производным жирных аминов, содержащих C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> углеводородные группы, линейные или разветвленные, насыщенные или ненасыщенный, с единой длиной углеродных цепей или смешанным распределением, с количеством ЭО от 2 моль до 100 моль. В одном предпочтительном варианте осуществления применяют кокосовый жирный амин этоксилат с 10 молями ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют олеинамин этоксилат с 15 молями ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют талловый алкиламин этоксилат с 15 молями ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют талловый пропилен диамин / лаурил дипропилен триамин этоксилат с 20 молями ЭО.

Пригодность связующего поверхностно-активного вещества обычно определяют по значению HLB конкретного компонента относительно других компонентов смеси. Кроме того, все компоненты из Групп 4 a, b, c и d, содержащие простозфирную группу, могут вносить вклад в механизм связывания с другими компонентами.

Как пример, если смесь компонентов 1, 2 и 3, как описано выше, имеет разницу в HLB больше 5, то обычно требуется связующее поверхностно-активное вещество. Требуется, чтобы данное связующее поверхностно-активное вещество имело значение HLB промежуточное между значениями HLB остальных компонентов. Например, если компонент из Группы 1 имеет значение HLB равное 5, и компонент из Группы 3 имеет значение HLB равное 15, и являются несоместимыми, то связующее поверхностно-

активное вещество должно иметь значение HLB равное 10 для обеспечения максимальной эффективности.

#### Группа 5

Системы растворителей представляют собой простую группу компонентов, которые формируют оставшуюся часть состава. В предпочтительном варианте осуществления, система растворителей содержит один или больше компонентов, выбранных из группы, состоящей из воды, одноатомных алкиловых спиртов, содержащих 1 - 8 атомов углерода, двухатомных спиртов, содержащих 2 - 6 атомов углерода, и C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> алкиловых простых эфиров указанных спиртов. Более предпочтительно, группа 5 включает воду, метанол, этанол, моноэтиленгликоль, триэтиленгликоль, 2-бутоксигэтанол, 2-этилгексанол, изопропанол, пентанол, бутанол или их смеси.

В предпочтительном варианте осуществления применяют смесь воды и метанола; в другом предпочтительном варианте осуществления, применяют смесь воды, моноэтиленгликоля и 2-бутоксигэтанола; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют смесь воды, метанола и 2-бутоксигэтанола.

Ингибитор коррозии по настоящему изобретению предпочтительно применяют в тяжелых солевых растворах, которые содержат индивидуальную соль или смесь солей, выбранные из хлорида натрия, хлорида калия, хлорида кальция, бромиды кальция, нитрата кальция, хлорида цинка и бромиды цинка. Металлы, которые защищают описанным ингибитором коррозии, чаще всего представляют собой углеродистую или низкоуглеродистую сталь; однако, ингибитор коррозии может также применяться для защиты более экзотических сталей, таких как сталь с высоким содержанием хрома. В варианте осуществления настоящего изобретения, в идеале скорость коррозии с указанным раствором соли снижается до значения ниже 4 мд/г.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, ингибитор коррозии содержит имидазолин и по меньшей мере два соединения, выбранные из описанных выше Групп 2 и 3. В предпочтительном варианте осуществления, указанные два соединения выбраны из 2-меркаптоэтанол, тиосульфита аммония, тиогликолевой кислоты, 2-этилгексилового эфира фосфорной кислоты, поли(окси-1,2-этандиол), альфа-изотридецил-омега-гидрокси-фосфата. Помимо перечисленных, предпочтительные варианты осуществления содержат также компоненты из Групп 4 и 5, выбранные из производных морфолина, нонилфенол этоксилата, алкоксилированного лаурилы, алкоксилированного амина, моноэтиленгликоля, 2-бутоксигэтанола, воды и метанола.

Композицию по одному варианту осуществления настоящего изобретения предпочтительно готовят посредством комбинирования:

- 1 - 20 вес.% описанного выше имидазолина,
- 1 - 10 вес.% описанного выше серосодержащего синергиста,
- 1 - 30 вес.% описанного выше эфира фосфорной кислоты,
- 1 - 20 вес.% описанного выше связующего поверхностно-активного вещества, и
- 20 - 80 вес.% описанной выше системы растворителей.

Композицию по настоящему изобретению предпочтительно добавляют в конкретный тяжелый солевой раствор для применения в качестве ингибитора коррозии в концентрациях от 100 до 10000 мг/л. Точная концентрация будет зависеть от типа тяжелого солевого раствора, статических условий, материалов среды, подвергающейся обработке, качества воды, применяющейся для приготовления тяжелого солевого раствора, и длительности периода времени, в течение которого должна обеспечиваться защита тяжелого солевого раствора. В указанном диапазоне концентраций, система обеспечивает защиту от коррозии, повышая целостность среды, подвергающейся обработке.

Большинство коммерчески доступных систем ингибиторов коррозии для тяжелых солевых растворов в данной области представляют собой либо индивидуальные компоненты, последовательно добавляемые в тяжелый солевой раствор, либо имеют в составе компоненты, обеспечивающие лишь ограниченную функциональность, в сравнении с высокоэффективными системами по настоящему изобретению. Кроме того, коммерчески доступные решения обладают ограниченной эффективностью ингибирования или температурной устойчивостью. Другой проблемой систем из предшествующего уровня техники является то, что кинетика функциональности замедленная, и достижение максимальной эффективности ингибирования может занять несколько дней из-за взаимодействий между компонентами известных в данной области пакетов ингибиторов коррозии и самим тяжелым солевым раствором.

Настоящее изобретение также включает способ применения с использованием описанных выше композиций, предназначенных для тяжелых солевых растворов, который применяется в цикле бурения и разработки, особенно в качестве компонента буровых жидкостей, пакерных жидкостей, растворов для ремонта скважин и растворов для заканчивания скважин.

Закачиваемый тяжелый солевой раствор может представлять собой растворы хлорида натрия, хлорида калия, хлорида кальция, бромиды кальция, бромиды цинка, нитрата кальция и другие растворы солей и их смеси. Описанную в настоящем изобретении композицию для ингибирования коррозии добавляют в тяжелый солевой раствор для обеспечения защиты от коррозии. Закачиваемая жидкость может

дополнительно содержать другие ингредиенты, известные квалифицированному специалисту в данной области, включая (но не ограничиваясь только ими) кислоты, диспергаторы, загустители, смазывающие присадки, ингибиторы образования отложений, понизители трения, сшивающие агенты, поверхностно-активные вещества, регуляторы кислотности, добавки для контроля содержания железа в растворе, разжижители геля; особенно это относится к случаям, в которых пластовые воды (или рециклизованную воду) применяют для технологической обработки.

Применение вариантов осуществления настоящего изобретения помогает сделать тяжелый солевой раствор легким в работе, не вызывающим коррозии и не повреждающим оборудования, с которым он контактирует, что позволяет обеспечить более интегрированное управление, контроль и защиту от коррозии. Другие применения вариантов осуществления настоящего изобретения включают обработку воды для закачки внутрь скважины с целью создания пластового давления, обработку воды для бурения и обслуживания скважины, модифицирования смачивания и промывки скважины.

#### Осуществление изобретения

#### Примеры

Если не указано иное, в настоящем тексте указание % или ч/млн означает об.% или ч/млн по объему.

Для четкой и наглядной иллюстрации настоящего изобретения, ниже приведено несколько примеров, которые, однако, не являются ограничивающими и были специально выбраны для того, чтобы показать квалифицированным специалистам в данной области какая логика лежала в основе разработки финальных составов.

Для оценки эффективности ингибирования коррозии в составах применяли две разные методики тестирования: тесты с вращающимся цилиндрическим электродом (RCE) и тесты потери веса в автоклавах с высоким давлением и высокой температурой (НРНТ). Для всех описанных тестов применяли следующие композиции солевых растворов:

Полностью насыщенный  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  солевой раствор (Солевой раствор 1), концентрация соли  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  2126 г/л (примерно 10,8 фунтов на галлон – далее по тексту обозначается как фунт/галл – или 1,29 г/см<sup>3</sup>);

сверхнасыщенный  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  солевой раствор (Солевой раствор 2), концентрация соли  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  2785 г/л (примерно 12,5 фунт/галл или 1,49 г/см<sup>3</sup>);

полностью насыщенный  $\text{CaCl}_2$  солевой раствор (Солевой раствор 3), концентрация соли  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  667 г/л (примерно 11,6 фунт/галл или 1,38 г/см<sup>3</sup>);

сверхнасыщенный  $\text{CaCl}_2$  /  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  солевой раствор (Солевой раствор 4), концентрация соли  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  667 г/л и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  2050 г/л (примерно 13,5

фунт/галл или 1,61 г/см<sup>3</sup>).

Единственным применявшимся при тестировании газом был азот, не содержащий кислорода. RCE тестирование проводили на воздухе, чтобы обеспечить высокое присутствие O<sub>2</sub> (как это было бы в реальных условиях, при полевых испытаниях). Статическое испытание в автоклаве проводили в атмосфере N<sub>2</sub>, которым 4 раза продували свободное пространство над жидкостью перед окончательным установлением давления, но солевой раствор не продували от кислорода, и можно допустить, что он был насыщен кислородом.

Тестируемые контрольные пластины состояли из углеродистой стали C1018 для RCE тестов, а в НРНТ автоклавных тестах применялись контрольные пластины из углеродистой стали P110. Контрольные пластины механически полировали с помощью карборундовой (SiC) наждачной бумаги 320, наждачной бумаги 400 (SiC), затем наждачной бумаги 600 (SiC), и промывали водой, а затем ацетоном перед началом тестирования.

Тесты с вращающимся цилиндрическим электродом (RCE) проводили в реакционных котлах из стекла Pyrex™, которые нагревали до 185°F. Раствор, применявшийся в испытаниях, представлял собой 900 мл тяжелого солевого раствора. Скорость вращения электрода устанавливали равной 2000 об/мин, что создавало напряжение сдвига на стенке 7,0 Па. Измерение сопротивления линейной поляризации (LPR) проводили с помощью системы электромеханических измерений Gamry. Рабочий электрод представлял собой цилиндр из углеродистой стали 1018 (CS) с площадью поверхности 3,16 см<sup>2</sup>. Электрод Hastelloy C276 применяют как псевдо-контрольный электрод, а в качестве противоиэлектрода применяют графитовый стержень. Ингибиторы коррозии добавляли из расчета на объем солевого раствора после мониторинга базовой скорости коррозии в течение примерно 1,5 часов. После завершения тестов электроды промывали в бане с ингибированной кислотой согласно ASTM G1 C.3.5, и взвешивали с точностью до 0,1 мг.

НРНТ статические тесты в автоклаве применяли для симуляции условий с нулевым усилием сдвига, с целью оценить коррозионную активность системы и эффективность ингибитора. Раствор, применявшийся в испытаниях, представлял собой 800 мл тяжелого солевого раствора. Пространство над раствором обескислороживали 4-кратным продуванием 100%-ным азотом, перед финальным подъемом давления в автоклаве. В каждом автоклаве использовали две контрольные пластины с убывающим весом, закрепленные на сетке из PTFE. Общую скорость коррозии вычисляли по измеренному убыванию веса согласно ASTM G170 (и процитированных в данном документе

стандартов). Условия тестирования были постоянными во всех примерах, температура составляла от 300°F до 350°F при постоянном давлении 500 фунт/кв.дюйм; ингибиторы вводили в различных дозировках, составлявших от 100 до 300 ч/млн (по каждому ингибирующему компоненту), и длительность тестов составляла 7 дней.

Поверхности электродов и контрольных пластин анализировали после каждого теста на потенциал питтингообразования с применением мощного металлографического микроскопа. Микроскоп с отраженным светом давал возможность анализировать образцы с увеличением до 1000 раз. Микроскоп был оснащен камерой и включал режимы работы в светлом поле, темном поле и методом дифференциально-интерференционного контраста (DIC).

#### Пример 1. Сравнительные примеры

Сначала проводили тесты без ингибиторов для определения базовой скорости коррозии; в таблице 1 приведены значения, полученные в НРНТ статических тестах в автоклаве при 300 и 350°F:

Таблица 1. Скорость коррозии в тяжелых солевых растворах без ингибиторов

Тяжелый солевой раствор	300°F (мд/г)	350°F (мд/г)	№
Солевой раствор 1 – 10.8 фунт/галл $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	8,4	14,8	1,1
Солевой раствор 2 – 12.5 фунт/галл $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	11,5	20,6	1,2
Солевой раствор 3 – 11.6 фунт/галл $\text{CaCl}_2$	12,6	26,8	1,3
Солевой раствор 4 – 13.5 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaCl}_2$	25,4	48,2	1,4

Затем тестировали индивидуальные компоненты, чтобы определить другие базовые эффекты. Компоненты выбирали из описанных выше групп 1, 2, 3 и 4, а именно:

1:1 талловый жир/DETA имидазолин (компонент из Группы 1), тиогликолевая кислота (компонент из Группы 2), поли(окси-1,2-этандиол), альфа-изотридецил-омега-гидрокси-фосфат (компонент из Группы 3), и алкил ( $\text{C}_6$ ) морфолин (компонент из Группы 4).

Результаты для самого агрессивного солевого раствора 4 (13.5  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaCl}_2$ ) при 350°F показаны ниже в таблице 2. Видно, что только очень небольшое уменьшение скоростей коррозии наблюдалось для индивидуальных компонентов, и все еще имела место значительная коррозия. Микроскопическое исследование контрольных пластин показало совершенно неприемлемое число точечных очагов коррозии, среди которых часто встречались углубления глубиной >10 мкм.

Таблица 2. Скорость коррозии для тяжелых солевых растворов, ингибированных индивидуальными компонентами, при 350°F

Скорость коррозии (мд/г)	Компонент Группы 1 (ч/млн)	Компонент Группы 2 (ч/млн)	Компонент Группы 3 (ч/млн)	Компонент Группы 4 (ч/млн)	№
48,2	0	0	0	0	1,5
46,1	250	0	0	0	1,6

42,3	500	0	0	0	1,7
38,9	0	250	0	0	1,8
32,6	0	500	0	0	1,9
24,2	0	0	250	0	1,10
19,8	0	0	500	0	1,11
43,5	0	0	0	250	1,12
42,1	0	0	0	500	1,13

Пример 2. Трехкомпонентная система

Работу продолжали с трехкомпонентными системами, с целью выявления наиболее синергетических соотношений между компонентами. Работу снова вели с самым агрессивным солевым раствором 4 ( $13.5 \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaCl}_2$ ) при  $350^\circ\text{F}$ , результаты показаны ниже в таблице 3. Из приведенных результатов можно неожиданно обнаружить, что компонент, представляющий собой эфир фосфорной кислоты, приводит к высокой эффективности ингибитора коррозии, при этом сам эфир фосфорной кислоты не является хорошим ингибитором коррозии и проявляет неожиданный синергетический эффект с другими компонентами в трехкомпонентной смеси. Однако, зависимости не линейные, и по полученным значениям можно установить различные синергетические и антагонистические соотношения.

1. Когда отсутствует эфир фосфорной кислоты, скорости коррозии в целом были намного выше;
2. Когда отсутствует имидазолин, скорости коррозии были высокими;
3. Уникальность и высокая эффективность композиции, ингибирующей коррозию, связана с пониманием взаимоотношений между компонентами и идентификацией наиболее синергетических соотношений.

Таблица 3. Скорости коррозии для тяжелого солевого раствора 4, ингибированного трехкомпонентными системами, при  $350^\circ\text{F}$ 

Скорость коррозии (мд/г)	Компонент Группы 1 (ч/млн)	Компонент Группы 2 (ч/млн)	Компонент Группы 3 (ч/млн)	Компонент Группы 4 (ч/млн)	№
48,2	0	0	0	0	2,1
12,1	100	100	100	0	2,2
34,2	100	100	0	100	2,3
28,9	100	0	100	100	2,4
9,8	200	200	200	0	2,5
32,0	200	200	0	200	2,6
24,9	200	0	200	200	2,7
14,6	200	200	100	0	2,8
9,9	200	100	200	0	2,9
9,4	100	200	200	0	2,10
31,2	200	200	0	100	2,11
34,2	200	100	0	200	2,12
33,7	100	200	0	100	2,13
23,4	200	0	200	100	2,14
29,6	200	0	100	200	2,15
24,8	100	0	200	200	2,16
18,9	0	200	200	100	2,17

26,1	0	200	100	200	2,18
22,8	0	100	200	200	2,19

Пример 3. Применение эфира фосфорной кислоты в 4-компонентной системе

Применение эфира фосфорной кислоты в Примере 2 обеспечило высокую эффективность ингибитора коррозии в 3-компонентной системе. Более подробные исследования проводили на различных эфирах фосфорной кислоты, чтобы полностью понять и максимально использовать их эффективность. Тестирование проводили на большом числе разных эфиров фосфорной кислоты с целью нахождения наиболее важных типов высокоэффективных ингибиторов коррозии для тяжелых солевых растворов. Тесты снова проводили на самом агрессивном солевом растворе 4 (13.5 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>) при 350°F, результаты показаны ниже в таблице 4. В результатах приведены данные для трех разных эфиров фосфорной кислоты, а именно:

Фосф.эфир 1, представляющий собой 2-этилгексилвый эфир фосфорной кислоты;

Фосф.эфир 2, представляющий собой поли(окси-1,2-этандил), альфа-изотридецил-омега-гидрокси-фосфат;

Фосф.эфир 3, представляющий собой моно/ди 2-этилгексилвый эфир фосфорной кислоты.

Тестирование проводили в 4-компонентной системе, состоящей из 1:1 талловый жир/DETA имидазолина (компонент из Группы 1), тиогликолевой кислоты (компонент из Группы 2), эфира фосфорной кислоты (смотри выше 3 разных протестированных типа) (компонент из Группы 3), и алкил (C<sub>6</sub>) морфолина (компонент из Группы 4). Можно сделать следующие выводы:

1. Видно, что переход на 4-компонентную систему привел к качественному изменению эффективности ингибирования коррозии, т.к. полученные результаты устойчиво ниже 10 мд/г;

2. Присутствие эфира фосфорной кислоты непропорционально усиливает состав, по сравнению с другими компонентами; однако необходима правильная концентрация эфира фосфорной кислоты, потому что в некоторых случаях увеличение количества эфира фосфорной кислоты ухудшает эффективность, поскольку концентрация выходит из зоны синергии с другими компонентами состава.

Таблица 4. Скорость коррозии для тяжелого солевого раствора 4, ингибированного 4-компонентными системами с фокусом на эфирах фосфорной кислоты, при 350°F

Скорость коррозии (мд/г)	Компонент из Группы 1 (ч/млн)	Компонент из Группы 2 (ч/млн)	Фосф. эфир 1 (ч/млн)	Фосф. эфир 2 (ч/млн)	Фосф. эфир 3 (ч/млн)	Компонент из Группы 4 (ч/млн)	№.
48,2	0	0	0	0	0	0	3,1
8,5	100	100	100	0	0	100	3,2
3,6	100	100	0	100	0	100	3,3

12,8	100	100	0	0	100	100	3,4
6,4	100	100	200	0	0	100	3,5
2,9	100	100	0	200	0	100	3,6
11,2	100	100	0	0	200	100	3,7
7,8	100	100	300	0	0	100	3,8
3,4	100	100	0	300	0	100	3,9
10,8	100	100	0	0	300	100	3,10
8,9	200	200	100	0	0	200	3,11
2,8	200	200	0	100	0	200	3,12
11,4	200	200	0	0	100	200	3,13
4,6	200	200	200	0	0	200	3,14
2,1	200	200	0	200	0	200	3,15
8,7	200	200	0	0	200	200	3,16
4,5	200	200	300	0	0	200	3,17
2,0	200	200	0	300	0	200	3,18
8,4	200	200	0	0	300	200	3,19

Пример 4. Пятикомпонентная система

Были протестированы следующие компоненты для демонстрации синергии, имеющей место в смесях при введении пятого компонента:

1. Имидазолин: это главный компонент в составах, ингибирующих коррозию (компонент 1), как описано выше, есть много коммерчески доступных типов имидазолинов; во всех приведенных составах применяют 1:1 талловый жир/DETA имидазолин;

2. Морфолин: его применяют в качестве связующего соединения (компонент 4а), и он может представлять собой различные морфолиновые соединения и их производные; во всех приведенных составах применяют алкил (C<sub>6</sub>) морфолин;

3. Эфир фосфорной кислоты: это еще один важный компонент в составах, ингибирующих коррозию (компонент 3), и он может представлять собой различные эфиры фосфорной кислоты; во всех приведенных составах применяют поли(окси-1,2-этандиол), альфа-изотридецил-омега-гидрокси-фосфат;

4. Тиогликолевая кислота: представляет собой серосодержащий синергист и другой предпочтительный вариант ингибитора коррозии (компонент 2);

5. Этоксильированный амин: этот класс молекул применяется в качестве связующих поверхностно-активных веществ (компонент 4), и это может быть широкий ряд молекул, применяющихся по настоящему изобретению (как описано выше); во всех приведенных составах применяют этоксилат кокосовой жирной кислоты с 10 молями ЭО.

Описание протестированных смесей и результаты тестирования приведены в таблице 5. Тесты снова проводили на самом агрессивном солевом растворе 4 (13.5 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>) при 350°F. Квалифицированному специалисту в данной области будет понятно, что в данном примере была применена схема планирования экспериментов для определения оптимальных соотношений всех пяти компонентов. Это необходимо из-за сложных взаимоотношений разных порядков, существующих между компонентами

системы, ингибирующей коррозию; и необходимо применять схему планирования экспериментов для нахождения наиболее оптимальной синергии и минимизации затрат времени на достижение результата.

Все скорости коррозии в целом составляли около 1,0 мд/г, но в некоторых экстраординарных случаях опускались до уровня 0,1 мд/г при тщательном подборе оптимальных и синергетических концентраций компонентов.

Таблица 5. Скорость коррозии для тяжелого солевого раствора 4, ингибированного 5-компонентными системами при 350°F.

Скорость коррозии (мд/г)	Имидазолин (ч/млн)	Тиогликолевая к-та (ч/млн)	Фосф. эфир (ч/млн)	Морфолин (ч/млн)	Этокс. Амин (ч/млн)	№
48,2	0	0	0	0		4,1
1,1	500	500	300	200	0	4,2
1,0	500	500	300	0	200	4,3
0,2	500	500	300	0	200	4,4
0,9	400	500	400	200	0	4,5
0,8	400	500	400	0	300	4,6
0,2	400	500	400	0	300	4,7
1,1	300	600	300	0	500	4,8
1,2	300	600	300	500	0	4,9
0,9	300	600	300	0	500	4,10
0,1	300	600	300	500	0	4,11
0,5	200	500	500	300	0	4,12
0,6	200	500	500	0	300	4,13
0,6	200	500	500	300	0	4,14
0,5	200	500	500	0	300	4,15

Пример 5. Скорость ингибирования

Еще одной уникальной отличительной чертой описанных ингибиторов коррозии является скорость достижения ингибирования. При изучении предшествующего уровня техники и тестировании описанных в нем составов, становится понятно, что описанные в предшествующем уровне техники решения требуют несколько дней для достижения равновесия и снижения скорости коррозии до финального заявленного уровня. Очевидно, что желательно достичь низкой скорости коррозии как можно быстрее, чтобы лучше защитить оборудование, находящееся в контакте с тяжелым солевым раствором во время разработки нефтяного пласта.

Описанные в настоящем изобретении ингибиторы коррозии были разработаны с учетом этого соображения, и ранее описанная методика RCE позволила протестировать и определить скорость достижения ингибирования.

Несколько ингибиторов коррозии были проскринированы в RCE тестах для определения скорости ингибирования. LPR результаты этих RCE тестов приведены в таблице 6.

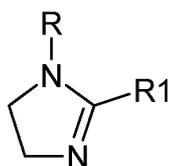


NP9 представляет собой нонилфенол с 9 молями этиленоксида. Спирт-этоксилат представляет собой C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub> спирт с 4 - 8 молями этиленоксида. Спирт представляет собой метанол.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение композиции, содержащей  
по меньшей мере один имидазолин,  
по меньшей мере один серосодержащий синергист, и  
по меньшей мере один эфир фосфорной кислоты,  
в качестве ингибитора коррозии в тяжелом солевом растворе, имеющем плотность  
от 1,15 до 2,65 г/см<sup>3</sup>.

2. Применение по п. 1, где указанный по меньшей мере один имидазолин имеет формулу III



(III)

где

R представляет собой -H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH)<sub>x</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>,

x представляет собой число от 0 до 200,

R1 представляет собой C<sub>3</sub> - C<sub>29</sub> алифатическую углеводородную группу.

3. Применение по п. 2, где R1 представляет собой C<sub>7</sub> - C<sub>21</sub> углеводородную группу.

4. Применение по п. 2 или 3, где R1 представляет собой алкил или алкенил.

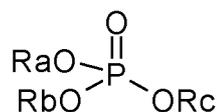
5. Применение по одному или более из п.п. 1 - 4, где указанный по меньшей мере один имидазолин образован в результате реакции соединений в мольных соотношениях, выбранных из группы, состоящей из 1:1 (мольное соотношение) TOFA/DETA имидазолин, 2:1 TOFA/DETA амидо имидазолин, 1:1 TOFA/TETA имидазолин, 2:1 TOFA/TETA амидо имидазолин, 2:1 TOFA/TETA бисимидазолин, 1:1 TOFA/TEPA имидазолин, 2:1 TOFA/TEPA амидо имидазолин, 2:1 TOFA/TEPA бисимидазолин, 3:1 TOFA/TEPA амидо бисимидазолин, 1:1 TOFA/AEEA имидазолин, 2:1 TOFA/AEEA амидо имидазолин, 1:1 TOFA/ полиамин имидазолин, 2:1 TOFA/полиамин имидазолин, 2:1 TOFA/полиамин амидо имидазолин, 2:1 TOFA/полиамин бисимидазолин, 3:1 TOFA/TEPA полиамин амидо бисимидазолин, 1:1 соя/DETA имидазолин, 2:1 соя/DETA амидо имидазолин, 1:1 соя/ TETA имидазолин, 2:1 соя/TETA амидо имидазолин, 2:1 соя/TETA бисимидазолин, 1:1 соя/TEPA имидазолин, 2:1 соя/TEPA амидо имидазолин, 2:1 соя/TEPA бисимидазолин, 3:1 TOFA/TEPA амидо бисимидазолин, 1:1 соя/AEEA имидазолин, 2:1 соя/AEEA амидоимидазолин, 1:1 соя/полиамин имидазолин, 2:1 соя/полиамин имидазолин, 2:1 соя/полиамин амидо имидазолин, 2:1 соя/полиамин бисимидазолин, 1:1 Галловый жир/

DETA имидазолин, 2:1 Талловый жир/DETA амидо имидазолин, 1:1 Талловый жир/ТЕТА имидазолин, 2:1 Талловый жир/ТЕТА амидо имидазолин, 2:1 Талловый жир/ТЕТА бисимидазолин, 1:1 Талловый жир/ТЕРА имидазолин, 2:1 Талловый жир/ТЕРА амидо имидазолин, 2:1 Талловый жир/ТЕРА бисимидазолин, 3:1 Талловый жир/ТЕРА амидо бисимидазолин, 1:1 Талловый жир/АЕЕА имидазолин, 2:1 Талловый жир/АЕЕА амидо имидазолин, 1:1 Талловый жир/полиамин имидазолин, 2:1 Талловый жир/полиамин имидазолин, 2:1 Талловый жир/полиамин амидо имидазолин, 2:1 Талловый жир/полиамин бисимидазолин и 3:1 Талловый жир/ТЕРА полиамин амидо бисимидазолин.

6. Применение по одному или более из п.п. 1 - 5, где по меньшей мере один серосодержащий синергист выбран из группы, состоящей из соединений, содержащих серу.

7. Применение по одному или более из п.п. 1 - 6, где указанный по меньшей мере один серосодержащий синергист выбран из группы, состоящей из тиогликолевой кислоты, тиосульфита натрия, тиосульфита аммония, тиосульфата аммония, тиосульфата натрия, тиосульфата калия, тиосульфита калия, тиомочевины, тиоцианата натрия, тиоцианата аммония и тиоцианата кальция, тиогликолята натрия, тиогликолята аммония, 1,2-диэтилтиомочевины, пропилтиомочевины, 1,1-дифенилтиомочевины, тиокарбанолида, 1,2-дибутилтиомочевины, дитиомочевины тиоацетамида, тионикотинамида или тиобензамида, 2-меркаптоэтанола, 3-(метилтио)пропанола, тиоуксусной кислоты, цистеина, 3-хлор-1-пропантиола, 1-меркапто-2-пропанола, 2,3-димеркапто-1-пропанола, 2-метоксиэтан-тиола, 3-меркапто-1-пропанола, 2,3-димеркапто-1-пропанола, 1-тиоглицерина, 1,3-пропан-дитиола, меркаптоянтарной кислоты, цистеина, N-карбамоил-L-цистеина, N-ацетилцистеина, 4-меркапто-1-бутанола, 1-бутандитиола, 1,4-бутандитиола, 2,2'-тиодизэтантиола, 4-циано-1-бутантиола, циклопентантиола, 1,5-пентандитиола, 2-метил-1-бутантиола, 2,3,5,6-тетрафторбензолтиофенола, 4-хлортиофенола, 2-меркаптофенола, тиофенола, циклогексилтиола, 4-меркаптобензойной кислоты, тиосалициловой кислоты, 2-этилгексантиола и соединений, имеющих формулу  $C_nH_{2n+1}SH$  ( $n = 1 - 10$ ).

8. Применение по одному или более из п.п. 1 - 7, где указанный по меньшей мере один эфир фосфорной кислоты имеет формулу:



где Ra, Rb и Rc каждый представляют собой H или углеводородную группу, которая может содержать атомы кислорода или азота, и число атомов углерода составляет от 1 до 49.

9. Применение по п. 8, где по меньшей мере один из Ra, Rb и Rc представляет собой этокси-группу.

10. Применение по п. 8 или 9, где число атомов углерода составляет от 4 до 30.

11. Применение по одному или более из п.п. 8 - 10, где по меньшей мере один из Ra, Rb и Rc выбран из группы, состоящей из алкильных или алкенильных групп.

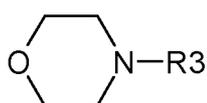
12. Применение по одному или более из п.п. 8 - 11, где Ra, Rb и Rc имеют в терминальном положении атом водорода, гидроксильную, бензильную или карбоксильную кислотную группу.

13. Применение по одному или более из п.п. 8 - 12, где по меньшей мере один из Ra, Rb и Rc замещен нетерминальной карбоксильной группой, гидроксильной группой или вторичной аминогруппой.

14. Применение по одному или более из п.п. 1 - 13, дополнительно включающее по меньшей мере одну систему растворителей, выбранную из группы, состоящей из воды, одноатомных алкиловых спиртов, содержащих 1 - 8 атомов углерода, двухатомных спиртов, содержащих 2 - 6 атомов углерода, и C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> алкиловых эфиров указанных спиртов.

15. Применение по одному или более из п.п. 1 - 14, где указанная система растворителей выбрана из группы, состоящей из воды, метанола, этанола, моноэтилен гликоля, триэтиленгликоля, 2-бутоксипропанола, 2-этилгексанола, изопропанола, пентанола, бутанола или их смесей.

16. Применение по одному или более из п.п. 1 - 15, дополнительно включающее связующее поверхностно-активное вещество, имеющее формулу



17. Применение по одному или более из п.п. 1 - 15, дополнительно включающее связующее поверхностно-активное вещество, выбранное из нонилфенол-этоксилатов с 4 - 100 этокси-группами.

18. Применение по одному или более из п.п. 1 - 15, дополнительно включающее связующее поверхностно-активное вещество, выбранное из этоксилированных спиртов, имеющих формулу



где

R4 представляет собой алифатический C<sub>8</sub> - C<sub>18</sub> углеводородный фрагмент,

A представляет собой этиленовую группу, и

x представляет собой число от 2 до 100.

19. Применение по п. 18, где R4 представляет собой алкил или алкенил, который может быть линейным или разветвленным.

20. Применение по п. 18 и/или 19, где R4 содержит от 12 до 16 атомов углерода.

21. Применение по одному или более из п.п. 18 - 20, где x представляет собой число от 7 до 40.

22. Применение по одному или более из п.п. 1 - 15, дополнительно включающее связующее поверхностно-активное вещество, выбранное из группы, состоящей из этоксилированных аминов, содержащих 6 - 18 атомов углерода и 2 - 100 этокси-групп.

23. Применение по одному или более из п.п. 1 - 22, где концентрация указанного по меньшей мере одного имидазолина составляет 1 - 20 вес.%.

24. Применение по одному или более из п.п. 1 - 23, где концентрация указанного по меньшей мере одного серосодержащего синергиста составляет 1 - 10 вес.%.

25. Применение по одному или более из п.п. 1 - 24, где концентрация указанного по меньшей мере одного эфира фосфорной кислоты составляет 1 - 30 вес.%.

26. Применение по одному или более из п.п. 16 - 25, где концентрация указанного по меньшей мере одного связующего поверхностно-активного вещества составляет 1 - 20 вес.%.

27. Применение по одному или более из п.п. 14 - 26, где концентрация указанной по меньшей мере одной системы растворителей составляет 20 - 80 вес.%.

28. Применение по одному или более из п.п. 1 - 27, где указанный тяжелый солевой раствор представляет собой водный раствор, содержащий по меньшей мере одну соль, выбранную из группы, состоящей из NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KCl, CaBr<sub>2</sub>, ZnBr и ZnI<sub>2</sub>, предпочтительно выбранную из CaCl<sub>2</sub> и/или Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и/или их смесей.

29. Применение по одному или более из п.п. 1 - 28, где плотность тяжелого солевого раствора составляет от 1,4 до 2,65 г/см<sup>3</sup>.

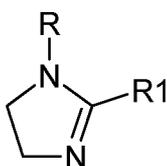
30. Способ ингибирования коррозии в тяжелом солевом растворе, имеющем плотность от 1,15 до 2,65 г/см<sup>3</sup>, включающий стадию добавления в тяжелый солевой раствор композиции по одному или более из п.п. 1 - 29.

31. Применение или способ по одному или более из п.п. 1 - 30, где концентрация соединения по п.п. 1 - 26 составляет от 100 до 10000 мг/см<sup>3</sup>.

ИЗМЕНЕННАЯ ПО СТ. 34 РСТ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ,  
ПРЕДЛОЖЕННАЯ ЗАЯВИТЕЛЕМ К РАССМОТРЕНИЮ

1. Применение композиции, содержащей  
по меньшей мере один имидазолин,  
по меньшей мере один серосодержащий синергист, и  
по меньшей мере один эфир фосфорной кислоты,  
в качестве ингибитора коррозии в тяжелом солевом растворе, имеющем плотность  
от 1,15 до 2,65 г/см<sup>3</sup>.

2. Применение по п. 1, где указанный по меньшей мере один имидазолин имеет  
формулу III



(III)

где

R представляет собой -H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH)<sub>x</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>,

x представляет собой число от 0 до 200,

R1 представляет собой C<sub>3</sub> - C<sub>29</sub> алифатическую углеводородную группу.

3. Применение по п. 2, где R1 представляет собой C<sub>7</sub> - C<sub>21</sub> углеводородную группу.

4. Применение по п. 2 или 3, где R1 представляет собой алкил или алкенил.

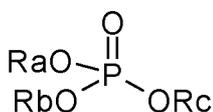
5. Применение по одному или больше из п.п. 1 - 4, где указанный по меньшей мере один имидазолин образован в результате реакции соединений в мольных соотношениях, выбранных из группы, состоящей из 1:1 (мольное соотношение) TOFA/DETA имидазолин, 2:1 TOFA/DETA амидо имидазолин, 1:1 TOFA/TETA имидазолин, 2:1 TOFA/TETA амидо имидазолин, 2:1 TOFA/TETA бисимидазолин, 1:1 TOFA/TEPA имидазолин, 2:1 TOFA/TEPA амидо имидазолин, 2:1 TOFA/TEPA бисимидазолин, 3:1 TOFA/TEPA амидо бисимидазолин, 1:1 TOFA/AEEA имидазолин, 2:1 TOFA/AEEA амидо имидазолин, 1:1 TOFA/ полиамин имидазолин, 2:1 TOFA/полиамин имидазолин, 2:1 TOFA/полиамин амидо имидазолин, 2:1 TOFA/полиамин бисимидазолин, 3:1 TOFA/TEPA полиамин амидо бисимидазолин, 1:1 соя/DETA имидазолин, 2:1 соя/DETA амидо имидазолин, 1:1 соя/ TETA имидазолин, 2:1 соя/TETA амидо имидазолин, 2:1 соя/TETA бисимидазолин, 1:1 соя/TEPA имидазолин, 2:1 соя/TEPA амидо имидазолин, 2:1 соя/TEPA бисимидазолин, 3:1 TOFA/TEPA амидо бисимидазолин, 1:1 соя/AEEA имидазолин, 2:1 соя/AEEA амидоимидазолин, 1:1 соя/полиамин имидазолин, 2:1 соя/полиамин имидазолин, 2:1

соля/полиамин амидо имидазолин, 2:1 соля/полиамин бисимидазолин, 1:1 Талловый жир/ДЕТА имидазолин, 2:1 Талловый жир/ДЕТА амидо имидазолин, 1:1 Талловый жир/ТЕТА имидазолин, 2:1 Талловый жир/ТЕТА амидо имидазолин, 2:1 Талловый жир/ТЕТА бисимидазолин, 1:1 Талловый жир/ТЕРА имидазолин, 2:1 Талловый жир/ТЕРА амидо имидазолин, 2:1 Талловый жир/ТЕРА бисимидазолин, 3:1 Талловый жир/ТЕРА амидо бисимидазолин, 1:1 Талловый жир/АЕЕА имидазолин, 2:1 Талловый жир/АЕЕА амидо имидазолин, 1:1 Талловый жир/полиамин имидазолин, 2:1 Талловый жир/полиамин имидазолин, 2:1 Талловый жир/полиамин амидо имидазолин, 2:1 Талловый жир/полиамин бисимидазолин и 3:1 Талловый жир/ТЕРА полиамин амидо бисимидазолин.

6. Применение по одному или более из п.п. 1 - 5, где по меньшей мере один серосодержащий синергист выбран из группы, состоящей из соединений, содержащих серу.

7. Применение по одному или более из п.п. 1 - 6, где указанный по меньшей мере один серосодержащий синергист выбран из группы, состоящей из тиогликолевой кислоты, тиосульфата натрия, тиосульфата аммония, тиосульфата аммония, тиосульфата натрия, тиосульфата калия, тиосульфата калия, тиомочевины, тиоцианата натрия, тиоцианата аммония и тиоцианата кальция, тиогликолята натрия, тиогликолята аммония, 1,2-диэтилтиомочевины, пропилтиомочевины, 1,1-дифенилтиомочевины, тиокарбанамида, 1,2-дибутилтиомочевины, дитиомочевины тиацетамида, тионикотинамида или тиобензамида, 2-меркаптоэтанола, 3-(метилтио)пропанола, тиоуксусной кислоты, цистеина, 3-хлор-1-пропантиола, 1-меркапто-2-пропанола, 2,3-димеркапто-1-пропанола, 2-метоксиэтан-тиола, 3-меркапто-1-пропанола, 2,3-димеркапто-1-пропанола, 1-тиоглицерина, 1,3-пропан-дитиола, меркаптоянтарной кислоты, цистеина, N-карбамоил-L-цистеина, N-ацетилцистеина, 4-меркапто-1-бутанола, 1-бутандитиола, 1,4-бутандитиола, 2,2'-тиодизэтантиола, 4-циано-1-бутантиола, циклопентантиола, 1,5-пентандитиола, 2-метил-1-бутантиола, 2,3,5,6-тетрафторбензолтиофенола, 4-хлортиофенола, 2-меркаптофенола, тиофенола, циклогексилтиола, 4-меркаптобензойной кислоты, тиосалициловой кислоты, 2-этилгексантиола и соединений, имеющих формулу  $C_nH_{2n+1}SH$  ( $n = 1 - 10$ ).

8. Применение по одному или больше из п.п. 1 - 7, где указанный по меньшей мере один эфир фосфорной кислоты имеет формулу:



где Ra, Rb и Rc каждый представляют собой H или углеводородную группу, которая может содержать атомы кислорода или азота, и число атомов углерода составляет

от 1 до 49.

9. Применение по п. 8, где по меньшей мере один из Ra, Rb и Rc представляет собой этокси-группу.

10. Применение по п. 8 или 9, где число атомов углерода составляет от 4 до 30.

11. Применение по одному или более из п.п. 8 - 10, где по меньшей мере один из Ra, Rb и Rc выбран из группы, состоящей из алкильных или алкенильных групп.

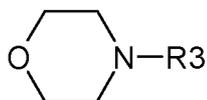
12. Применение по одному или более из п.п. 8 - 11, где Ra, Rb и Rc имеют в терминальном положении атом водорода, гидроксильную, бензильную или карбоксильную кислотную группу.

13. Применение по одному или более из п.п. 8 - 12, где по меньшей мере один из Ra, Rb и Rc замещен нетерминальной карбоксильной группой, гидроксильной группой или вторичной аминогруппой.

14. Применение по одному или более из п.п. 1 - 13, дополнительно включающее по меньшей мере одну систему растворителей, выбранную из группы, состоящей из воды, одноатомных алкиловых спиртов, содержащих 1 - 8 атомов углерода, двухатомных спиртов, содержащих 2 - 6 атомов углерода, и C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> алкиловых эфиров указанных спиртов.

15. Применение по одному или более из п.п. 1 - 14, где указанная система растворителей выбрана из группы, состоящей из воды, метанола, этанола, моноэтилен гликоля, триэтиленгликоля, 2-бутоксигэтанолола, 2-этилгексанола, изопропанола, пентанола, бутанола или их смесей.

16. Применение по одному или более из п.п. 1 - 15, дополнительно включающее связующее поверхностно-активное вещество, имеющее формулу



17. Применение по одному или более из п.п. 1 - 15, дополнительно включающее связующее поверхностно-активное вещество, выбранное из нонилфенол-этоксилатов с 4 - 100 этокси-группами.

18. Применение по одному или более из п.п. 1 - 15, дополнительно включающее связующее поверхностно-активное вещество, выбранное из этоксилированных спиртов, имеющих формулу



где

R4 представляет собой алифатический C<sub>8</sub> - C<sub>18</sub> углеводородный фрагмент,

A представляет собой этиленовую группу, и  
x представляет собой число от 2 до 100.

19. Применение по п. 18, где R4 представляет собой алкил или алкенил, который может быть линейным или разветвленным.

20. Применение по п. 18 и/или 19, где R4 содержит от 12 до 16 атомов углерода.

21. Применение по одному или более из п.п. 18 - 20, где x представляет собой число от 7 до 40.

22. Применение по одному или более из п.п. 1 - 15, дополнительно включающее связующее поверхностно-активное вещество, выбранное из группы, состоящей из этоксилированных аминов, содержащих 6 - 18 атомов углерода и 2 - 100 этокси-групп.

23. Применение по одному или более из п.п. 1 - 22, где концентрация указанного по меньшей мере одного имидазолина составляет 1 - 20 вес.%.

24. Применение по одному или более из п.п. 1 - 23, где концентрация указанного по меньшей мере одного серосодержащего синергиста составляет 1 - 10 вес.%.

25. Применение по одному или более из п.п. 1 - 24, где концентрация указанного по меньшей мере одного эфира фосфорной кислоты составляет 1 - 30 вес.%.

26. Применение по одному или более из п.п. 16 - 25, где концентрация указанного по меньшей мере одного связующего поверхностно-активного вещества составляет 1 - 20 вес.%.

27. Применение по одному или более из п.п. 14 - 26, где концентрация указанной по меньшей мере одной системы растворителей составляет 20 - 80 вес.%.

28. Применение по одному или более из п.п. 1 - 27, где указанный тяжелый солевой раствор представляет собой водный раствор, содержащий по меньшей мере одну соль, выбранную из группы, состоящей из NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KCl, CaBr<sub>2</sub>, ZnBr и ZnI<sub>2</sub>, предпочтительно выбранную из CaCl<sub>2</sub> и/или Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и/или их смесей.

29. Применение по одному или более из п.п. 1 - 28, где плотность тяжелого солевого раствора составляет от 1,4 до 2,65 г/см<sup>3</sup>.

30. Способ ингибирования коррозии в тяжелом солевом растворе, имеющем плотность от 1,15 до 2,65 г/см<sup>3</sup>, включающий стадию добавления в тяжелый солевой раствор композиции по одному или более из п.п. 1 - 29.

31. Применение или способ по одному или более из п.п. 1 - 30, где концентрация композиции по п.п. 1 - 26 в тяжелом солевом растворе составляет от 100 до 10000 мг/см<sup>3</sup>.