

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201991322** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2019.10.31

(22) Дата подачи заявки
2017.09.18

(51) Int. Cl. *C23F 11/08* (2006.01)
C09K 8/54 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)
C23F 11/10 (2006.01)
E21B 41/02 (2006.01)

(54) **ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩЕЙ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ САХАР-АМИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА В КОМБИНАЦИИ С ПО МЕНЬШЕЙ МЕРЕ ОДНИМ СЕРОСОДЕРЖАЩИМ СИНЕРГИСТОМ, ДЛЯ ЗАМЕДЛЕНИЯ КОРРОЗИИ**

(31) **15/366,301; 16204300.4**

(32) **2016.12.01; 2016.12.15**

(33) **US; EP**

(86) **PCT/EP2017/073398**

(87) **WO 2018/099624 2018.06.07**

(71) Заявитель:

**КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД
(СН)**

(72) Изобретатель:

**Уайлд Джонатан, Обейскере Нихаль,
Арияратна Тенука (US), Лайнвебер
Дирк, Шерль Франц-Ксавьер (DE)**

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) В настоящем изобретении описано применение глюкамидов в комбинации с по меньшей мере одним серосодержащим синергистом, выбранным из группы, состоящей из тиолов, простых тиоэфиров, тиосульфатов, тиогликолевых кислот, тиомочевины или их производных, в составе для замедления коррозии в нефтяной и газовой промышленности.

A1

201991322

201991322

A1

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩЕЙ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ САХАР-АМИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА В КОМБИНАЦИИ С ПО МЕНЬШЕЙ МЕРЕ ОДНИМ СЕРОСОДЕРЖАЩИМ СИНЕРГИСТОМ, ДЛЯ ЗАМЕДЛЕНИЯ КОРРОЗИИ

Настоящее изобретение касается улучшенного способа борьбы с коррозией, а также улучшенной композиции для применения в качестве ингибитора коррозии. Более конкретно, настоящее изобретение касается поверхностно-активного вещества на основе сахара в комбинации с по меньшей мере одним серосодержащим синергистом для усиления защиты от коррозии, для применения при добыче сырой нефти из подземных пластов.

Коррозия представляет собой серьезную и сложно решаемую проблему в нефтегазовой промышленности, а ее предотвращение – это насущная задача при работах на морском шельфе. Вода, кислые газы (такие как сероводород и диоксид углерода), органические кислоты и кислород способствуют коррозии мягкой низкоуглеродистой стали и других типов сплавов, применяющихся в нефтяной и газовой промышленности. Коррозия может приводить к утечкам нефти и газа из трубопроводов, что может стать причиной взрывов, несчастных случаев и катастрофических последствий для окружающей среды. Ингибиторы коррозии необходимы для предотвращения неконтролируемых выбросов нефти и/или газа в окружающую трубопроводы среду.

Ингибиторы коррозии представляют собой водорастворимые или маслорастворимые химические соединения. Будучи добавленными в небольших количествах в агрессивную среду, эти химические вещества подавляют коррозию вследствие изменения поверхности металлов. На скорость коррозии оказывают влияние такие факторы, как CO_2 , H_2S , S , полисульфиды, органические кислоты, состав жидкостей, условия потока, неорганические анионы, такие как хлориды, кислород, давление и температура.

Амин-содержащие соединения давно известны в качестве пленкообразующих ингибиторов коррозии (см. *Production of Chemicals for the Oil and Gas Industry*, Malcolm A. Kelland, 2009, CRC Press Taylor & Francis Group).

В WO-92/06073 описаны способы получения поверхностно-активных веществ из жирных кислот или их производных в комбинации с N-алкилглюкаминами, получаемыми восстановительным аминированием глюкозы. Процессы восстановительного аминирования глюкозы более полно описаны в патенте US-2016962.

В US-1985424 описано производство поверхностно-активных веществ посредством

реакции продукта нагрева глюкозы и водного раствора метиламина в присутствии водорода и катализатора гидрирования под давлением с органической карбоновой кислотой, такой как стеариновая кислота или олеиновая кислота. Продукт конденсации, полученный примерно при 160°C, предпочтительно представляет собой вторичный амин.

Из предшествующего уровня техники известно, что свойствами поверхностно-активных веществ обладают соединения, включая полученный на основе сахара 1-деокси-1-N-октиламино-D-глюцитол. Это вещество описано, например, в *Journal of Surfactants and Detergents*, том 7, № 2, стр. 147 - 159 и стр. 161 - 167.

В US-2993887 описаны глюкамидные структуры и их синтез.

В работах *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 2143-2147 и *Langmuir* 1996, 12, 588 - 590 описаны глюкамидные поверхностно-активные вещества, формирующие микроэмульсии воды и хлоруглеродов.

В US-5725470 описано применение глюкамидов в процессах восстановления почвы.

В WO-96/28458 описано соединение на основе сахара, такое как деокси-1-N-октиламино-D-глюцитол, в качестве биоцида, например для применения в промышленности.

В CA-2162459 описано применение глюкамидов с другими компонентами, такими как алкил полигликозиды, в качестве ингибиторов коррозии для серебра при применении в моющих средствах для мытья посуды.

В WO-96/33953 описано применение ингибиторов коррозии и накипеобразования в средствах для стирки, где N-метил D-глюкамин реагирует с другими компонентами с образованием новых продуктов, обеспечивающих удаление пятен и, при этом, защищающих металлические поверхности внутренних частей стиральных машин.

В US-3063790 описано применение N-метил D-глюкамина в качестве ингибитора коррозии для применения на нефтяных месторождениях, и в частности для замедления коррозии в водной среде.

В US-4549882 описано применение глюкаминовых производных в спиртосодержащем топливе для предотвращения коррозии двигателей внутреннего сгорания.

В DE-102014003367 описано применение N-метил-N-ацил глюкаминов в качестве ингибитора коррозии при обработке металлов, а также описано применение сульфонов и/или сульфатов, которые используются в качестве эмульгаторов.

Следующий ряд патентов касается применения серосодержащих соединений в качестве ингибиторов коррозии.

В US-4536302 обсуждается применение серосодержащих соединений, в которых степень окисления равна 0 или >0 . Тиоцианат или тиоамид применяется в концентрациях до 1 г/л. Кроме того, в данном документе описано добавление восстанавливающего сахара (моносахарида, дисахарида или олигосахарида), такого как глюкоза, фруктоза, лактоза и т.д. Эти сахара добавляют в еще больших количествах – от 2 до 10 г/л.

В US-4728446 описана композиция ингибитора коррозии, содержащая галогенид щелочного или щелочноземельного металла в воде, ионы цинка и тиоцианатные ионы.

В US-4784778 и US-4784779 описано применение 2-меркаптоэтанола, тиоцианата натрия, аммония и/или кальция, с добавлением или без добавления альдозных антиоксидантов, таких как арабиноза, аскорбиновая кислота, изоаскорбиновая кислота, глюконовая кислота и т.д. Также в качестве дополнительного компонента указан тиогликолят аммония. Следует отметить, что в экспериментальных данных указано применение очень высокой концентрации ингибитора.

В US-4980074 описан ингибитор коррозии в виде смеси растворимых алифатических или ароматических альдегидов, имеющих или не имеющих ненасыщенные по олефиновому типу фрагменты, в комбинации с тиоцианатами щелочных металлов или тиоцианатами аммония.

В EP-0139260 описаны фосфорсодержащие соединения и применение фосфониевых солей, таких как трифенилфосфин. Они находятся в комбинации с тиоцианатом, а также применяются в виде коммерческого продукта под названием “TRETOLITE™ KI-86”. “TRETOLITE™ KI-86” описан как препарат на основе амина Манниха.

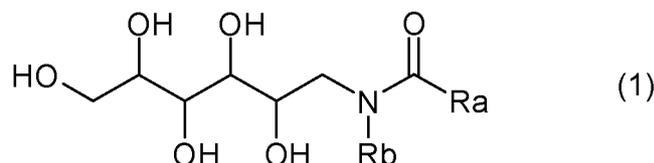
В целом, механизм действия серосодержащих соединений заключается в формировании пассивированного слоя и представляет собой очень эффективный способ борьбы с коррозией. Однако, повышается риск коррозионного растрескивания под напряжением, и несколько подобных случаев в промышленности были отнесены к использованию одних лишь серосодержащих соединений в качестве эффективного средства борьбы с коррозией.

Задачей настоящего изобретения является разработка новых ингибиторов коррозии, понижающих скорость коррозии в условиях жидких сред на нефтепромыслах до наименьшего возможного уровня. Также задачей настоящего изобретения является обеспечение улучшенного подавления коррозии по сравнению с предшествующим уровнем техники. Также задачей настоящего изобретения является достижение применимости и совместимости со всеми типами солевых растворов, применяемых в нефтедобыче, включая низкое и высокое содержание солей и жесткость, что в

предшествующем уровне техники часто не оговаривается. Также задачей настоящего изобретения является обеспечение защиты от коррозии, в частности достижение высокой эффективности как при высокой температуре (150°C), так и при низкой температуре, в свете тренда на бурение более глубоких, горячих и характеризующихся более высоким давлением скважин. Также задачей настоящего изобретения является преодоление недостатка технологий из предшествующего уровня техники, которые не исходят из возобновляемых источников, токсичны, характеризуются низкой биоразлагаемостью или биологической накапливаемостью, и задачей настоящего изобретения является разработка технологий, приемлемых для применения даже в наиболее чувствительных регионах мировой окружающей среды.

В первом аспекте настоящее изобретение касается применения композиции для замедления коррозии, где указанная композиция содержит

а) по меньшей мере одно соединение, имеющее формулу (1)



где

Ra представляет собой C₅-C₂₉ линейную, разветвленную, насыщенную или ненасыщенную углеводородную группу,

Rb представляет собой C₁-C₂₃ линейную, разветвленную, насыщенную или ненасыщенную углеводородную группу,

или соединение, получаемое из соединения, имеющего формулу 1, при отщеплении одного моля воды от полигидрокси-группы, с образованием циклического простого эфира, и

б) по меньшей мере один серосодержащий синергист, выбранный из группы, состоящей из

b1) соединения, имеющего формулу (5)

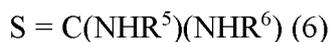


где

R¹ и R² независимо представляют собой атом водорода, C₁-C₁₈ алкильную, C₂-C₁₈ алкенильную или C₇-C₁₈ алкилароматическую группу, и где R¹ и R² могут содержать атомы кислорода или азота, или могут быть замещены карбоксильной группой или амидной группой, при условии, что R¹ и R² не являются оба атомами водорода,

b2) тиосульфатной соли металла или аммония, и

b3) соединения, имеющего формулу (6)



где

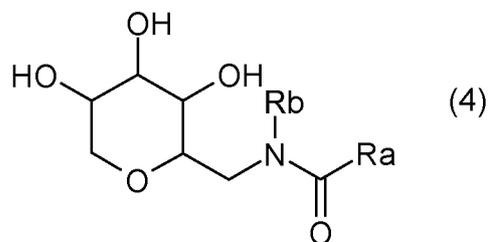
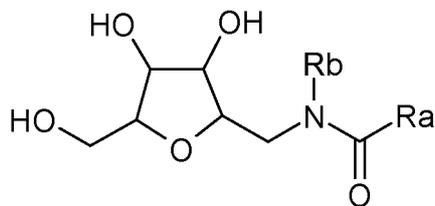
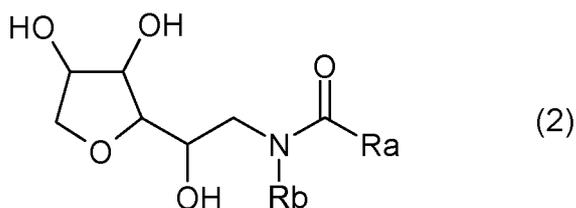
R^5 и/или R^6 независимо представляют собой H, C_1 - C_{10} алкильные, C_2 - C_{10} алкенильные, C_5 - C_9 арильные группы или их смеси.

Применение композиции по первому аспекту относится к применению в качестве ингибитора коррозии для металла. Такое применение предпочтительно осуществляется во время добычи и/или переработки сырой нефти и природного газа, в частности в присутствии бессернистого газа.

Во втором аспекте настоящего изобретения описан способ подавления коррозии металла, включающий введение металла в контакт с композицией, описанной в первом аспекте. Этот способ предпочтительно используют в отношении металла, который находится в контакте с бессернистым газом во время добычи или переработки сырой нефти или природного газа в водной фазе.

Описанные ниже предпочтительные варианты осуществления применимы во всех аспектах настоящего изобретения.

Первый компонент по настоящему изобретению может представлять собой соединение, имеющее формулу 1, или продукт, образующийся из него посредством отщепления одного моля воды от его полигидрокси алкильной цепочки с получением циклической структуры, содержащей группу простого эфира. Предпочтительными соединениями, образующимися из соединения, имеющего формулу 1, посредством отщепления одного моля воды от его полигидрокси алкильной цепочки, являются соединения, имеющие формулы (2)-(4):



В формулах (2)-(4) Ra и Rb имеют указанные выше значения.

Ra предпочтительно представляет собой C_7 - C_{23} , более предпочтительно C_9 - C_{21} , наиболее предпочтительно C_{11} - C_{17} алифатический остаток. В другом предпочтительном варианте осуществления Ra представляет собой алкильную или алкенильную группу,

предпочтительно алкильную группу. В другом предпочтительном варианте осуществления Ra представляет собой алкильную или алкенильную группу, которая является разветвленной.

Rb предпочтительно представляет собой алкильную или алкенильную группу. Предпочтительно Rb содержит 1-5 атомов углерода. Наиболее предпочтительно Rb представляет собой метил.

Если серосодержащий синергист представляет собой соединение, имеющее формулу (5)



в одном предпочтительном варианте осуществления R^1 представляет собой H, и R^2 представляет собой алкильную группу, содержащую 1-12 атомов углерода, т.е. серосодержащий синергист представляет собой тиол. R^2 может также содержать атомы кислорода или азота.

В другом предпочтительном варианте осуществления R^1 представляет собой алкил, содержащий 1-4 атомов углерода, и R^2 представляет собой алкил, содержащий 2-26 атомов углерода, т.е. серосодержащий синергист представляет собой простой тиоэфир. R^1 и R^2 оба могут также содержать атомы кислорода или азота.

В случае, когда R^1 или R^2 содержит карбоксильную кислотную группу, могут образовываться следующие соли:

а) с одновалентными ионами Li, Na, K, Ag, Cu или NH_4 , и с третичными аминами с алкильными, алкиленовыми или алкоксиалкильными боковыми группами, которые могут также быть циклическими и могут содержать гетероатомы O или N;

б) с двухвалентными противоионами, где противоион выбран из группы, состоящей из Mg, Ca, Sr, Cu, Zn, Pb или Fe и третичных аминов с алкильными, алкиленовыми или алкоксиалкильными боковыми группами, которые могут также быть циклическими и могут содержать гетероатомы O или N;

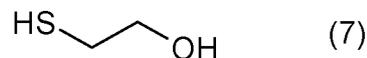
с) с трехвалентными противоионами, где противоион выбран из группы, состоящей из Al, Bi или Fe.

В этом варианте осуществления термин «алкил» означает алкил, содержащий 1-20 атомов углерода. Термин «алкилен» означает алкилен, содержащий 1-20 атомов углерода. Термин «алкокси» означает алкокси-группу, содержащую 1-100 алкокси-групп, предпочтительно 1-100 этокси- или пропокси-групп. Алкокси-группы могут представлять собой исключительно этокси-группы, исключительно пропокси-группы, или их смесь.

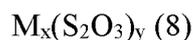
Такие соединения представляют собой соли тиогликолевой кислоты, если один из R^1 или R^2 представляет собой атом водорода. Применение солей тиогликолевой кислоты

является предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения. Другим названием тиогликолевой кислоты является меркаптоуксусная кислота.

В другом предпочтительном варианте осуществления серосодержащий синергист представляет собой 2-меркаптоэтанол, имеющий структуру:



Если серосодержащий синергист представляет собой тиосульфат, то он предпочтительно соответствует соединению, имеющему формулу (8)



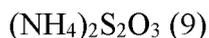
где

$x = 2$, $y = 1$, и $\text{M} = \text{Li}$, Na , K , Ag , Cu или NH_4 ;

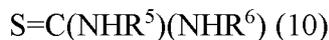
$x = 1$, $y = 1$, и $\text{M} = \text{Mg}$, Ca , Sr , Cu , Zn , Pb или Fe ;

$x = 2$, $y = 3$, и $\text{M} = \text{Al}$, Bi или Fe .

В другом предпочтительном варианте осуществления используют тиосульфат аммония, имеющий структуру:



В другом предпочтительном варианте осуществления серосодержащий синергист представляет собой тиомочевину, имеющую структуру:



где

R^5 и R^6 предпочтительно представляют собой алкильные группы, содержащие 1-4 атомов углерода, которые могут также содержать атомы кислорода или азота, или ароматические структуры, имеющие 6-12 атомов углерода.

Серосодержащие синергисты предпочтительно выбраны из группы, состоящей из тиогликолевой кислоты, тиосульфата натрия, тиосульфата аммония, тиосульфата натрия, тиосульфата калия, тиомочевины, тиогликолята натрия, тиогликолята аммония, тиомочевины и таких производных, как 1,2-диэтилтиомочевина, пропилтиомочевина, 1,1-дифенилтиомочевина, тиокарбанилид, 1,2-дибутилтиомочевина или 2-меркаптоэтанол, 3-(Метилтио)пропаналь, тиоуксусная кислота, цисте-амин, 1-меркапто-2-пропанол, 2-метоксиэтантол, 3-меркапто-1-пропанол, 2,3-димеркапто-1-пропанол, 1-тиоглицерин, меркаптоянтарная кислота, цистеин, N-карбамоил-L-цистеин, N-ацетилцистеин, 4-меркапто-1-бутанол, 1-бутандитиол, 4-циано-1-бутантиол, 2-метил-1-бутантиол, 2-этилгексантиол, N-алкил и алкенил-метионин, такой как N-олеил-метионин, и соответствующие соли карбоновых кислот (органические и неорганические).

В другом предпочтительном варианте осуществления N-олеил-метионин и

соответствующие соли аминов, описанные в EP-1979508, можно применять в качестве серосодержащего синергиста из группы b1.

Композиция в соответствии с настоящим изобретением может использоваться в качестве ингибитора коррозии, в частности на нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих установках, где происходит контакт с солевыми растворами.

В композиции, применяемой в соответствии с настоящим изобретением, соотношение глюкамидного компонента а) к серосодержащему синергисту b) составляет от 100:1 до 1:30, предпочтительно от 30:1 до 1:1 по весу.

Поскольку соединения, применяемые в соответствии с настоящим изобретением, обычно получают в виде высоковязких жидкостей, их предпочтительно применяют в виде 10-50 % мас. растворов, например в воде, гликолях, простых эфирах гликолей, спиртах и других подходящих растворителях. Эти растворы, в готовом к применению составе, могут также содержать другие действующие вещества, являющиеся ингибиторами коррозии, а также эмульгаторы, пеногасители и другие общеизвестные добавки, которые улучшают полезные свойства используемого продукта.

Композицию в форме готового к применению состава, как описано в предыдущем абзаце, затем вводят в поток сырой нефти в количестве от 0,2 до 500 м.д., предпочтительно от 1 до 300 м.д., наиболее предпочтительно от 30 до 300 м.д.

Одним из преимуществ композиции, применяемой по настоящему изобретению, является то, что она содержит вещество, получаемое (по меньшей мере частично) из возобновляемых источников. При добавлении ее в извлекаемый флюид, т.е. в эмульсию нефть/вода при добыче нефти, можно обеспечить усиленную защиту скважинных труб, нефтехимического оборудования, системы трубопроводов и, в конце концов, нефтеперерабатывающих заводов от коррозии.

Другими преимуществами композиции, применяемой по настоящему изобретению, является повышенная эффективность в качестве ингибитора коррозии, особенно при высокой температуре в растворах с высоким содержанием соли, насыщенных коррозионно-активными газами, например CO₂.

Композиция по настоящему изобретению хорошо работает при нагревании, под давлением, при высоком содержании солей и высокой жесткости воды. Допустимы температуры до 150°C. Допустимо также содержание солей до 300000 м.д.

Исходные вещества для создания системы поверхностно-активных веществ, имеющие формулу (1)-(4), недороги и получают из возобновляемых источников. Эти поверхностно-активные вещества нетоксичны, биоразлагаемы и могут использоваться повторно.

В большинстве случаев нет необходимости применять органические растворители в составах, содержащих соединения (I)-(IV) и серосодержащий синергист. В качестве растворителя используется вода, что предпочтительно с экономической точки зрения и с позиций охраны окружающей среды. Другим уникальным преимуществом является то, что указанное поверхностно-активное вещество плохо адсорбируется на/взаимодействует с поверхностями минералов из-за своей природы вторичного амина и неспособности образовывать межмолекулярные NH водородные связи, что уменьшает потери концентрации поверхностно-активного вещества, например в системе с рециклизацией.

Следует отметить, что при использовании в описании и в формуле изобретения, термины в единственном числе охватывают также возможность использования множественного числа, если из контекста с очевидностью не следует иное.

Если специально не указано иное, любые термины и научная терминология, применяемые в настоящем тексте, имеют значения, общепринятые в соответствующей области техники.

Термин “примерно” при использовании с числовым значением в тексте описания и в формуле изобретения означает интервал точности, знакомый и приемлемый для квалифицированного специалиста в данной области. Указанный интервал составляет $\pm 10\%$.

Термин “сырая нефть” в настоящем тексте означает природную смесь, состоящую из сложной смеси углеводородов с различными молекулярными массами и других органических соединений, которая находится в геологических формациях под поверхностью Земли.

Термин “углеводород” в настоящем изобретении означает органическое соединение, содержащее водород и углерод.

Термин “бессернистый газ” в настоящем изобретении означает добытый природный газ, в котором нет сероводорода.

В частных вариантах осуществления поверхностно-активное вещество представляет собой вторичный амид формул (1)-(4). Вторичные амиды, в отличие от первичных амидов, неспособны образовывать межмолекулярные водородные связи, которые обеспечивают потенциальные нежелательные межмолекулярные взаимодействия, приводящие к образованию жидких кристаллов, гелеобразованию или плохой солубилизации, а также к сильному взаимодействию/адсорбции на поверхности металлических труб.

В одном варианте всех аспектов, описанные в настоящем тексте глюкамидные поверхностно-активные вещества термически устойчивы до 150°C без разложения.

Иными словами, глюкамидные поверхностно-активные вещества потенциально применимы при температурах до 150°C, но зависят от содержания солей и от общего химизма извлекаемого раствора и нефти.

Большинство коммерчески доступных систем ингибиторов коррозии для такого применения либо являются токсичными многокомпонентными системами, не приспособленными к работе в условиях высокого содержания солей и высоких температур, либо в их состав входят компоненты, обеспечивающие лишь ограниченные функциональные возможности по сравнению с высокоэффективными вариантами осуществления настоящего изобретения. Кроме того, коммерчески доступный раствор для обработки нефтепродуктов имеет ограниченную ингибирующую эффективность, особенно если требуется щадящее воздействие на окружающую среду. Другой проблемой систем предшествующего уровня техники является то, что кинетика функциональности низка, время до достижения максимальной эффективности ингибирования может составлять несколько часов из-за взаимодействия между компонентами композиций для подавления коррозии, известных в предшествующем уровне техники, и соевым раствором при высокой температуре.

Композицию, применяющуюся в соответствии с настоящим изобретением, добавляют в систему нефть/вода или нагнетают для обеспечения защиты от коррозии. Нагнетаемый флюид может дополнительно содержать другие ингредиенты, известные квалифицированным специалистам в данной области, включая (но не ограничиваясь только ими) кислоты, диспергаторы, загустители, смазывающие агенты, ингибиторы накипеобразования, понизители трения, сшивающие компоненты, поверхностно-активные вещества, модификаторы pH, добавки для контроля содержания железа, брейкеры; это особенно актуально, если для обработки используется образующаяся вода (или рециклизованная вода).

Применение вариантов осуществления настоящего изобретения улучшает работу с водно-нефтяными системами, делая их менее коррозионно-активными и уменьшая вред, наносимый ими металлическому оборудованию, применяющемуся для их обработки, что позволяет замедлить его разрушение и усилить защиту от коррозии. Другие варианты осуществления настоящего изобретения включают обработку воды, закачиваемой в скважину для поддержания давления, обработку воды, применяемой для бурения и капитального ремонта скважины, изменения смачиваемости и промывки скважины.

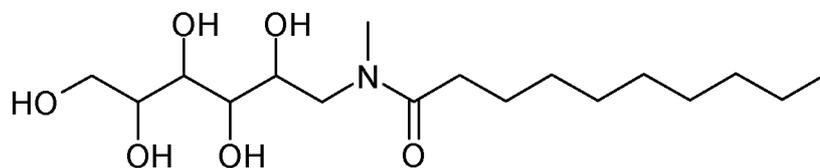
Другие признаки и применения настоящего изобретения, а также связанные с ними преимущества, будут очевидны специалисту в данной области техники из настоящего описания и приведенных примеров.

Примеры

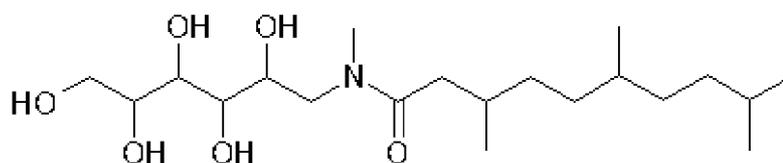
Если не указано иное, указание % или м.д. в настоящем изобретении означает % мас. или м.д. по массе.

В данном разделе применяются следующие сокращения названий веществ:

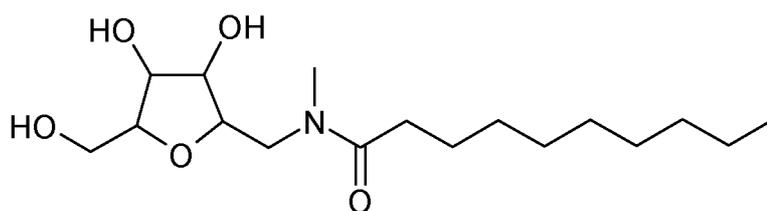
Примеры и результаты резюмированы ниже:



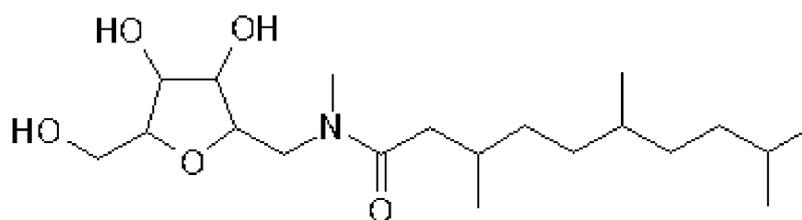
Глюкамид №1: Каприл-N-метилглюкамид



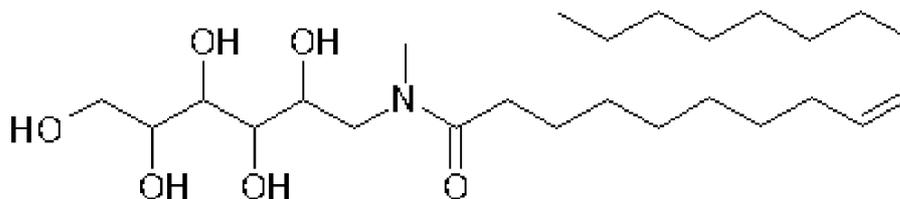
Глюкамид №2: Изотридецил-N-метилглюкамид



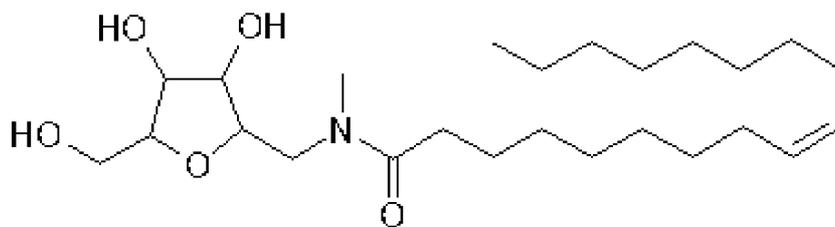
Глюкамид №3: циклический каприл-N-метилглюкамид



Глюкамид №4: циклический Изотридецил-N-метилглюкамид



Глюкамид №5: Олеил-N-метилглюкамид



Глюкамид №6: циклический Олеил-N-метилглюкамид

Сокращения:

ATG: Аммония Тиогликолят (тиол) / b1

TG-TEA: Тиогликолятная соль с триэтаноломином (тиол) / b1

MET: Меркаптоэтанол (тиол) / b1

ATS: Аммония тиосульфат (тиосульфат) / b2

OMet: N-олеил-метионин (тиоэфир) / b1

OMet-TEA: N-олеил метиониновая соль триэтанолamina (тиоэфир) / b1

TU: Тиомочевина / b3

AS: Сульфат аммония

IAA: Изоаскорбиновая кислота

TM: Тестируемый материал / глюкамид

Стандарт: Образец сравнения (бензоат натрия) в тесте OECD 306

тру: милли-дюймов в год

Сначала определяли параметры глюкамидов, относящиеся к окружающей среде, согласно тесту OECD 306 на биоразлагаемость и токсичность для водных организмов, и полученные результаты сводили в Таблицы 1 и 2.

Таблица 1: тест OECD 306 биоразлагаемости добавок и токсичности для водных организмов для Глюкамида №1

№		День [%]			
		7	14	21	28
1.1	Глюкамид №1	15	25	33	31
1.2	MET	5	6	8	17
1.3	ATG	9	20	33	39
1.4	OMet	60	60	60	60
1.5	TU	19	32	20	55
1.6	Стандарт	78	74	86	68

№	Токсичность для водных организмов	Тест	Подбор диапазона [мг/л]	Точный результат [мг/л]
1.7	Глюкамид №1	72 часа Algae EC ₅₀	335,40	165,24

Таблица 2: Тест биоразлагаемости в морской воде (BODIS) и токсичности для водных организмов для Глюкамида №5

№		ThOD [мгО ₂ /мг]	Количество [мг/флакон]	День [%]			
				7	14	21	28
2.1	Глюкамид №5	2,056	4,864	23	33	37	42
2.2	TM + Стандарт	-	-	45	52	57	64
2.3	Стандарт	1,60	12,00	66	77	81	83

№	Токсичность для водных организмов	Тест	Подбор диапазона [мг/л]	Точный результат [мг/л]
2.4	Глюкамид №5	72 часа Algae EC ₅₀	6,199	4,55

Тест OECD 306 описан в Руководстве OECD по тестированию химических веществ (версия от апреля 2005 года). Полученные данные ясно показывают позитивные результаты по биоразлагаемости и токсичности глюкамидов и серосодержащих синергистов, описанных в настоящей заявке. Тест ATG не проводился, т.к. это неорганическая соль.

Для оценки эффективности замедления коррозии разработанными препаратами применяли два разных метода тестирования: тест с использованием вращающегося цилиндрического электрода (RCE) и тест на потерю веса в автоклаве с высокой температурой и давлением (НРНТ). Для всех тестов применяли следующий стандартный солевой раствор (Таблица 3):

Таблица 3: Состав солевого раствора для коррозионных тестов

Ионы	Концентрация ионов [мг/л]
Натрий (Na ⁺)	914,87
Калий (K ⁺)	32,93
Магний (Mg ²⁺)	110,24
Кальций (Ca ²⁺)	34,68
Стронций (Sr ²⁺)	1,15
Хлорид (Cl ⁻)	1644,95
Бикарбонат (HCO ₃ ⁻)	12,11
Сульфат (SO ₄ ²⁻)	229,58

Состав газа в тестах: 100% CO₂.

В металлических пластинах для коррозионных тестов применялась углеродистая сталь C1018 для RCE тестов и НРНТ тестов в автоклаве. Пластины механически полировали наждачной бумагой (карбид кремния, SiC) 320 grit, наждачной бумагой SiC 400 grit, затем наждачной бумагой SiC 600 grit и промывали водой, и затем ацетоном перед проведением теста.

Тесты с вращающимся цилиндрическим электродом (RCE) проводили в реакционных сосудах из стекла Pyrex™, нагретых до 150°F. Раствор для теста представлял собой 900мл солевого раствора. Скорость вращения электрода 2000 об/мин, что соответствует напряжению сдвига на стенке 7,0 Па. Измерения линейного поляризационного сопротивления (ЛПС) проводили на системе для электрохимических измерений Gamry. Рабочий электрод представлял собой изготовленный из углеродистой стали 1018 цилиндр с площадью поверхности 3,16 см². Электрод Hastelloy C276 применяли в качестве псевдо-стандарта, и титановый стержень использовался в качестве противоэлектрода. Ингибиторы коррозии добавляли из расчета на объем солевого раствора после мониторинга фоновой скорости коррозии в течение примерно 1,5 часов. Фоновая скорость коррозии соответствует показателю коррозии в холостом эксперименте (без добавок). После окончания тестов электроды очищали в бане с ингибированной кислотой согласно ASTM G1 C.3.5 и взвешивали с точностью до 0,1 мг.

Тесты при высоком давлении и высокой температуре (НРНТ) в автоклаве с вращающимися контейнерами (RCA) применяли для моделирования более реалистичных и экстремальных условий для оценки коррозионной активности системы и эффективности ингибитора. Раствор для проведения теста представлял собой 800мл солевого раствора. Солевой раствор был обескислорожен с использованием 100%-ного диоксида углерода перед финальным помещением в условия повышенного давления в автоклаве. В каждом автоклаве использовали три пластины для определения убыли веса, зафиксированные в изолированном контейнере из полиэфирэфиркетона (PEEK). Скорость коррозии вычисляли по потере веса согласно ASTM G170 (и связанным с ним стандартам, указанным в данном стандарте). Условия тестирования были постоянными во всех примерах: температура 66 и 149°C при постоянном давлении 34,5 бар; ингибиторы вводили в различных дозировках в диапазоне от 150 до 300 м.д. (каждого ингибирующего компонента), и тесты проводили в течение 3-6 дней.

Поверхности электродов и пластин анализировали после каждого теста на предмет потенциала образования питтинговой коррозии с помощью металлургического микроскопа высокой мощности. Микроскоп, работающий в отраженном свете, способен анализировать образцы с увеличением до 1000 раз. Микроскоп был объединен с камерой и

мог работать в светлпольном режиме, темнопольном режиме и режиме дифференциального контроля поверхности раздела (DIC).

Таблица 4: Коррозионный тест (RCE)

№.	Вид примера	Сахарное производное [м.д.]	Серосодержащее производное [м.д.]	Скорость коррозии [мру]			Защита [%]	
				2 часа фоновая	2 часа после добавления ингибитора коррозии	Последние 3 часа	2 часа после добавления ингибитора коррозии	Последние 3 часа
4.1	Сравнительный 1	Глюкамид №1 (12)	Нет	158,4	44,2	11,6	72,1	92,7
4.2	Сравнительный 2	Глюкамид №2 (12)	Нет	165,7	34,6	10,2	79,1	93,8
4.3	Сравнительный 3	Глюкамид №3 (12)	Нет	168,2	44,8	10,9	73,4	93,5
4.4	Сравнительный 4	Глюкамид №4 (12)	Нет	173,4	41,6	9,8	76,0	94,3
4.5	Сравнительный 5	Глюкамид №5 (12)	Нет	159,1	38,6	9,6	75,7	94,0
4.6	Сравнительный 6	Глюкамид №6 (12)	Нет	181,7	42,4	10,6	76,7	94,2
4.7	Сравнительный 7	Нет	ATG (12)	168,6	47,6	14,5	71,8	91,4
4.8	Сравнительный 8	Нет	MET (12)	178,3	45,6	15,4	74,4	91,4
4.9	Сравнительный 9	Нет	ATS (12)	158,5	38,7	13,9	75,6	91,2
4.10	Сравнительный 10	Нет	OMet (12)	176,9	39,6	12,9	77,6	92,7
4.11	Сравнительный 11	Нет	TU (12)	158,1	38,5	10,9	75,6	93,1
4.12	Сравнительный 12	Имидазолин ацетат – 12 м.д. Коммерческий продукт А	Нет	172,6	72,3	21,6	58,1	87,5
4.13	По изобретению 1	Глюкамид №1 (10)	ATG (2)	168,2	32,6	5,4	80,6	96,2
4.14	По изобретению 2	Глюкамид №1 (11)	ATG (1)	176,8	30,9	5,5	82,5	96,9
4.15	По изобретению 3	Глюкамид №1 (10)	MET (2)	182,6	36,6	4,3	80,0	97,6
4.16	По изобретению 4	Глюкамид №1 (10)	ATS (2)	156,9	28,6	3,4	81,8	97,8
4.17	Сравнительный 13	IAA (10)	ATS (2)	176,1	60,9	17,6	65,4	90,0
4.18	Сравнительный 14	Глюкамид №1 (10)	AS (2)	165,9	50,6	15,9	69,5	90,4
4.19	По изобретению 5	Глюкамид №1 (10)	OMET (2)	184,3	38,1	5,7	79,3	96,9
4.20	По изобретению 6	Глюкамид №1 (10)	OMET (1), ATG (1)	176,5	32,6	4,8	81,5	97,3
4.21	По изобретению 7	Глюкамид №1 (10)	TG-TEA (2)	156,8	30,0	3,2	80,9	98,0
4.22	По изобретению 8	Глюкамид №1 (10)	OMET-TEA (2)	166,7	29,1	4,0	82,5	97,6
4.23	По изобретению 9	Глюкамид №1 (10)	TU (2)	178,7	29,3	5,0	83,6	97,2

Результаты теста НРНТ RCA показаны в Таблице 5, в которой сравнение проводится для следующих условий:

1. 66°C, 34,5 бар, 700 об/мин, 3 дня
2. 149°C, 27,6 бар, 700 об/мин, 5 дней

Таблица 5: Результаты НРНТ RCA теста при 66°C и 149°C

№	Продукт	Глюкамид (количество, м.д.)	Серосодержащи й синергист (количество, м.д.)	Средняя скорость коррозии [mpy] при 66°C	Средняя скорость коррозии [mpy] при 149°C
5.1	Холостой опыт			321,37	434,85
5.2	Сравнительный 1	Глюкамид №1 (150)	Нет	6,25	41,90
5.3	Сравнительный 2	Глюкамид №2 (150)	Нет	4,23	35,66
5.4	Сравнительный 3	Глюкамид №3 (150)	Нет	4,81	36,10
5.5	Сравнительный 4	Глюкамид №4 (150)	Нет	3,62	29,73
5.6	Сравнительный 5	Глюкамид №5 (150)	Нет	3,87	32,76
5.7	Сравнительный 6	Глюкамид №6 (150)	Нет	3,92	35,79
5.8	Сравнительный 7	Нет	ATG (150)	6,32	40,61
5.9	Сравнительный 8	Нет	MET (150)	5,21	38,12
5.10	Сравнительный 9	Нет	ATS (150)	4,89	34,87
5.11	Сравнительный 10	Нет	OMet (150)	7,89	44,45
5.12	Сравнительный 11	Нет	TU (150)	6,02	42,09
5.13	Сравнительный 12	Имидазолин ацетат – 150 м.д. Коммерческий продукт А	Нет	11,24	76,20
5.14	По изобретению 1	Глюкамид №1 (75)	ATG (75)	2,74	20,8
5.15	По изобретению 2	Глюкамид №1 (120)	ATG (30)	1,89	21,7
5.16	По изобретению 3	Глюкамид №1 (75)	MET (75)	2,24	22,8
5.17	По изобретению 4	Глюкамид №1 (75)	ATS (75)	2,65	24,1
5.18	Сравнительный 13	IAA (75)	ATS (75)	7,53	46,3
5.19	Сравнительный 14	Глюкамид №1 (75)	AS (75)	6,79	45,2
5.20	По изобретению 5	Глюкамид №1 (75)	OMET (75)	2,55	22,9
5.21	По изобретению 6	Глюкамид №1 (100)	OMET (20), ATG (30)	2,31	25,0
5.22	По изобретению 7	Глюкамид №1 (75)	TG-TEA 75)	2,03	26,6
5.23	По изобретению 8	Глюкамид №1 (75)	OMET-TEA (75)	2,11	23,6
5.24	По изобретению 9	Глюкамид №1 (75)	TU (75)	2,41	21,9

Сравнительные примеры 1-6 показывают результаты различных глюкамидов 1-6, которые уже демонстрируют впечатляющие результаты, как описано в DE-102014003367. Сравнительные примеры 7-11 показывают результаты для серосодержащих веществ, применяемых отдельно. В качестве сравнения с глюкамидами, применяемыми отдельно, сравнительный пример 12 показывает результаты, полученные при использовании имидазол ацетата в качестве стандарта, который показал намного более плохие результаты. В примерах по изобретению 1-9 описано применение тиола, простого тиоэфира, тиоуксусной кислоты (в виде неорганической или органической соли), N-олеил-метионина (свободная кислота или органическая соль), тиомочевины или тиосульфата, которые показали значительное увеличение эффективности по сравнению с

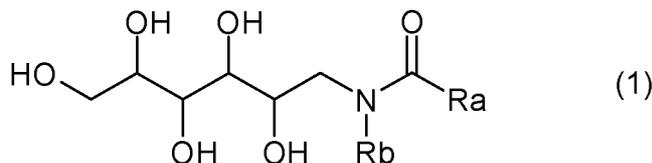
применяемыми отдельно глюкамидами или серосодержащими веществами, и синергетический эффект при применении этих серосодержащих производных или их комбинаций. Сравнительный пример 13 показывает эффект при замене глюкамида на изоаскорбиновую кислоту, аналогично описанному в патентах US4784778 и US4784779, и демонстрирует преимущество глюкамида. Применение сульфата, описанное в сравнительном примере 14 (DE-102014003367), показывает, что обычный сульфат не помогает замедлить коррозию.

Неожиданно было обнаружено, что применение комбинации глюкамида и по меньшей мере одного серосодержащего синергиста обеспечивает наилучшую эффективность в замедлении коррозии.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение композиции, содержащей

а) по меньшей мере одно соединение, имеющее формулу (1)



где

Ra представляет собой C₅-C₂₉ линейную, разветвленную, насыщенную или ненасыщенную углеводородную группу,

Rb представляет собой C₁-C₂₃ линейную, разветвленную, насыщенную или ненасыщенную углеводородную группу,

или соединение, получаемое из соединения, имеющего формулу 1, при отщеплении одного моля воды от полигидрокси-группы, с образованием циклического простого эфира, и

б) по меньшей мере один серосодержащий синергист, выбранный из группы, состоящей из

b1) соединения, имеющего формулу (5)



где

R¹ и R² независимо представляют собой атом водорода, C₁-C₁₈ алкильную, C₂-C₁₈ алкенильную или C₇-C₁₈ алкилароматическую группу, и где R¹ и R² могут содержать атомы кислорода или азота, или могут быть замещены карбоксильной группой или амидной группой, при условии, что R¹ и R² не являются оба атомами водорода,

b2) тиосульфатной соли металла или аммония, и

b3) соединения, имеющего формулу (6)

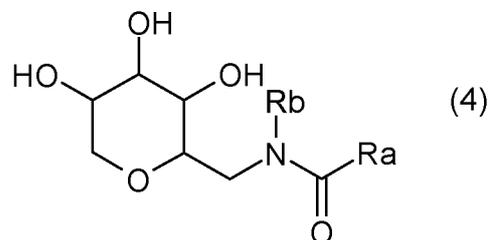
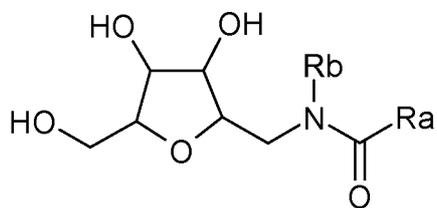
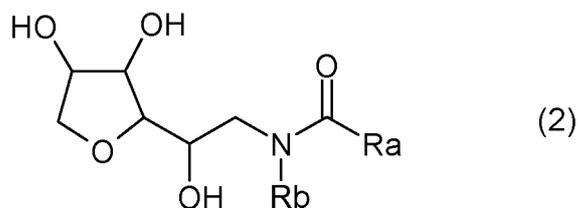


где

R⁵ и/или R⁶ представляют собой H, C₁-C₁₀ алкильные, C₂-C₁₀ алкенильные или C₅-C₉ арильные группы или их смеси,

в качестве ингибитора коррозии для металлического нефтепромыслового оборудования.

2. Применение по п. 1, в котором компонент а) получен из соединения, имеющего формулу 1, посредством отщепления одного моля воды от его полигидрокси алкильной цепочки, и компонент а) представляет собой соединение, соответствующее формулам (2)-(4)



где

Ra представляет собой C₅-C₂₉ линейную, разветвленную, насыщенную или ненасыщенную углеводородную группу,

Rb представляет собой C₁-C₂₃ линейную, разветвленную, насыщенную или ненасыщенную углеводородную группу.

3. Применение по п. 1 и/или 2, в котором Ra представляет собой алкильную или алкенильную группу, содержащую 7-21 атомов углерода.

4. Применение по одному или нескольким из пп. 1-3, в котором Rb представляет собой метил.

5. Применение по одному или нескольким из пп. 1-4, в котором серосодержащий синергист представлен формулой R¹-S-R², в которой R¹ представляет собой атом водорода, и R² представляет собой алкильную группу, содержащую 1-12 атомов углерода, которая может содержать атомы кислорода или азота.

6. Применение по одному или нескольким из пп. 1-4, в котором серосодержащий синергист представлен формулой R¹-S-R², в которой

R¹ представляет собой алкильную группу, содержащую 1-4 атомов углерода, которая может содержать атомы кислорода или азота, и

R² представляет собой алкильную группу, содержащую 2-26 атомов углерода, которая может содержать атомы кислорода или азота.

7. Применение по одному или нескольким из пп. 5 и 6, в котором один из R¹ и R² представляет собой карбоксильную группу.

8. Применение по п. 7, в котором серосодержащий синергист представлен формулой M(HSCH₂COO)_x, в которой

а) x = 1, и M выбран из группы, состоящей из Li, Na, K, Ag, Cu или NH₄ и третичных аминов с алкильными, алкиленовыми или алкоксиалкильными боковыми группами, которые могут также быть циклическими и могут содержать гетероатомы O

или N;

b) $x = 2$, и M выбран из группы, состоящей из Mg, Ca, Sr, Cu, Zn, Pb или Fe и третичных аминов с алкильными, алкиленовыми или алкоксиалкильными боковыми группами, которые могут также быть циклическими и могут содержать гетероатомы O или N;

c) $x = 3$, и M выбран из группы, состоящей из Al, Bi или Fe.

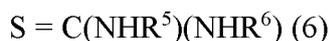
9. Применение по одному или нескольким из пп. 1-4, в котором серосодержащий синергист представлен формулой $M_x(S_2O_3)_y$, в которой

$x = 2$, $y = 1$, и $M = Li, Na, K, Ag, Cu$ или NH_4 ; или

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

$x = 2$, $y = 3$, и $M = Al, Bi$ или Fe.

10. Применение по одному или нескольким из пп. 1-4, в котором серосодержащий синергист представляет собой тиомочевину, имеющую формулу



где

R^5 и/или R^6 представляют собой H, C_1 - C_{10} алкильные, C_2 - C_{10} алкенильные или C_5 - C_9 арильные группы или их смеси.

11. Применение по одному или нескольким из пп. 1-10, в котором концентрация компонента а) составляет от 0,1 до 30 м.д.

12. Применение по одному или нескольким из пп. 1-11, в котором концентрация компонента b) составляет от 0,1 до 10 м.д.

13. Применение по одному или нескольким из пп. 1-12, в котором соотношение глюкоамидного компонента а) к серосодержащему синергисту b) составляет от 100:1 до 1:30, предпочтительно от 30:1 до 1:1 по массе.

14. Применение по п.п. 1-13, в котором концентрация композиции по пп. 1-13 составляет от 0,2 до 40 м.д. по массе.

15. Способ предотвращения коррозии на металлическом нефтепромысловом оборудовании, включающий стадию, на которой композицию по одному или нескольким из пп. 1-13 добавляют во флюид, полученный из нефтяной или газовой скважины, где указанный флюид контактирует с металлическим нефтепромысловым оборудованием.