

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035934**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.09.03

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

(21) Номер заявки
201791290

(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**

(56) **WO-A1-2012063055**

(32) **2014.12.11; 2015.01.08**

EP-A1-2050806

(33) **US; EP**

EP-A2-2031095

(43) **2017.09.29**

WO-A1-9841673

(86) **PCT/EP2015/079235**

WO-A1-2009076258

(87) **WO 2016/092011 2016.06.16**

WO-A1-2010031963

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

WO-A2-2004092447

EP-A1-0526251

**КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД
(СН)**

(72) Изобретатель:

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

(74) Представитель:

Трошина Л.Ю., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Предложена композиция, которую можно применять в качестве состава для ингибирования коррозии в тяжелых солевых растворах, содержащая по меньшей мере один амидоамин; 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.

035934

B1

035934

B1

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, бромиды кальция, бромиды 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 соевыми 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 г/см^3 , а самым тяжелым является раствор бромиды цинка (ZnBr_2), который имеет плотность 2.65 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 соевом 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 г/см^3), но чаще от 10 до 18 фунтов/галлон (фунт/галл) (от 1.2 до 2.2 г/см^3) и еще чаще от 11.5 до более 17 фунтов/галлон (фунт/галл) (от 1.4 до 2.0 г/см^3). Солевой раствор считают тяжелым солевым раствором в терминах настоящего изобретения, если его плотность составляет 1.15 г/см^3 или выше, более предпочтительно 1.2 г/см^3 или выше, еще более предпочтительно 1.4 г/см^3 или выше. Предпочтительный верхний предел плотности составляет 2.65 г/см^3 . Предпочтительный диапазон значений плотности составляет от 1.2 до 2.65 г/см^3 , более предпочтительно от 1.4 до 2.2 г/см^3 , еще более предпочтительно от 1.5 до 2.0 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 супер-

фосфат. 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). Мышьяксодержащими 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 серосодержащих соединений.

В US 4536302 описано применение серосодержащих соединений, в которых степень окисления составляет 0 или >0 . Тиоцианат или тиоамид применяют в концентрациях 1 г/л. 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/л.

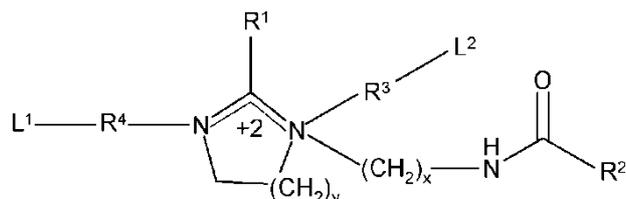
В US 4728446 описана ингибирующая коррозию композиция, содержащая галогенид щелочного или щелочноземельного металла в воде, ионы цинка и тиоцианат-ионы.

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 фосфорсодержащие 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:



(а) где R^1 , R^2 , R^3 и R^4 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^1 и L^2 каждый представляют собой фрагмент, независимо выбранный из группы, состоящей из H, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, $-CO_2R^4$, $-CONH_2$, $-CONHR^4$, $-CON(R^4)_2$ и их комбинаций; где каждый R^4 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;

(c) x составляет от 1 до примерно 10;

(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_5 - C_{21} 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 амфосульфонаты. Описано, что производные C_5 - C_{21} 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 соевыми растворами, фундаментально отличается от коррозии, наблюдающейся во время стандартного производственного процесса, в котором применяются обычные соевые растворы. Обычные соевые 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 соевые растворы с плотностью $<1.4 \text{ г/см}^3$, и она является бескислородной. Этот тип коррозии вызван растворением коррозионноактивных веществ, чаще всего CO_2 и H_2S .

С другой стороны, тяжелые соевые растворы создают следующие уникальные проблемы химии, работающему на нефтедобывающем производстве.

Во-первых, они высоконасыщенные часто реакционноспособными двухвалентными ионами. Это создает проблему растворимости для любого ингибитора коррозии, что обычно не наблюдается в менее насыщенных обычных соевых 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 электропроводимости раствора. Растворимость ингибиторов коррозии становится еще более проблемной, когда присутствуют высокие концентрации кальция, цинка или бромида. Такие ионы практически отсутствуют в стандартных промысловых водах на нефтяных месторождениях (таких как описанные в D1 и D3).

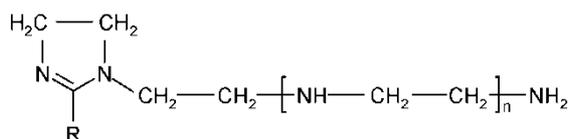
Во-вторых, происходит кислородная коррозия. Тяжелые соевые растворы вводятся в скважину с поверхности, и поэтому они полностью насыщены кислородом. Это абсолютно не так при производственных операциях, в которых промысловые воды выходят из пластового резервуара и вытекают на поверхность, вследствие чего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

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

Компонент	Соевой раствор А WO- 2012/063055	Соевой раствор из Табл. 3 WO- 2009/076258	NaCl Тяжелый соевой раствор	CaCl ₂ Тяжелый соевой раствор	KCl Тяжелый соевой раствор
NaCl	74.13	18.6793	311.265		
KCl	0.71	0.225			252.43
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	4.21	1.3284			
CaCl ₂ · 6 H ₂ O	17.19	0.8031		540.632	
SrCl ₂ · 6 H ₂ O		0.0578			
BaCl ₂ · 2 H ₂ O		0.0023			
NaHCO ₃	0.68	2.5076			
Na ₂ SO ₄	0.02	0.9067			
Общее кол-во р-ренных солей (мл/л)	86226	22527	311265	540632	252430
Плотность (г/см ³)	1.096	1.024	1.198	1.389	1.162
Плотность (фунт/галл)	9.14	8.54	10	11.6	9.7

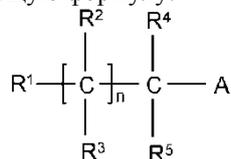
Таким образом, из приведенной таблицы видно, что соевый раствор А (WO 2012/063055) действительно содержит соли, но все равно меньше, чем даже самый легкий соевый раствор (KCl), применяющийся при обслуживании скважины и общих работах на скважине. Кроме того, они представляют собой намного более сложные смеси в результате своего природного происхождения из нефтяных пластов, состоящих из многочисленных низкоконцентрированных источников солей.

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



где

R представляет собой линейную или разветвленную, насыщенную или ненасыщенную углеводородную цепь, содержащую 10-22 атома углерода, 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,

R¹ представляет собой H или SH,

R² и R³ вместе или независимо представляют собой C₁-C₄, CON(R⁶)(R⁷) или COOR⁸,

R⁴ и R⁵ вместе или независимо представляют собой OH, NH₂ или SH, когда R¹ ≠ SH,

R⁶ и R⁷ вместе или независимо представляют собой H или C₁-C₄,

R⁸ представляет собой H или C₁-C₈,

при этом R²-R⁵ могут быть включены в ароматический цикл, когда n=1,

A представляет собой COOH, SO₃H, OSO₃H, PO₃H или OPO₃H кислотную группу, и молярное соотношение между компонентом(ми), представляющим(ми) собой меркапто-кислоту, и компонентом(ми), представляющим(ми) собой имидазолин, составляет от 1.0 до 1.5.

В целом механизм 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, используемых 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-фосфорсодержащих 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), толлтриазолы 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 иодсодержащими 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 <0.1016 мм в год (<4 миллидьюмов 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) 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 амидоамин,
- 2) по меньшей мере один серосодержащий синергист,
- 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/см³.

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/см³.

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/см³.

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

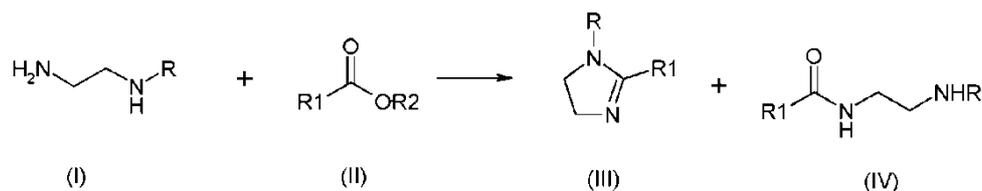
В другом предпочтительном варианте осуществления присутствует компонент из группы 4 вместе с компонентами из каждой из групп 1, 2 и 3.

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).



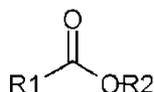
В формулах I, III и IV

R представляет собой -H, -C₂H₄NH₂, -C₂H₄OH, -(C₂H₄NH)_x-C₂H₄NH₂,

x представляет собой число от 0 до 200, предпочтительно от 1 до 5,

R1 представляет собой C₃-C₂₉ алифатическую углеводородную группу.

Формула II изображает сложный эфир.

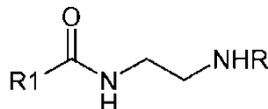


В формуле II R2 представляет собой H или остаток, образующийся из метанола, этанола, изопропанола, гликоля или глицерина путем отрыва одного атома водорода от группы OH.

В предпочтительном варианте осуществления R1 выбран из линейного алкила, мононенасыщенного алкенила, диненасыщенного алкенила, триненасыщенного алкенила, олигоненасыщенного 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 углеводородную 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 (soя), олеиновой кислоты и ее производных.

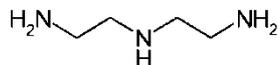
Этилендиаминовое соединение (I) предпочтительно выбрано из тетраэтиленпентамина (TEPA), диэтилентриамина (DETA), триэтилентетрамина (TETA), аминоэтилэтанолamina (AEEA) или любого другого полиэтилендиамина.

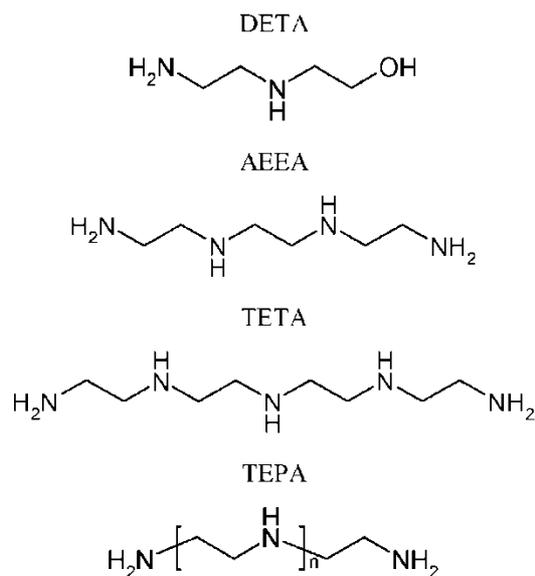
Структура амидоamina изображена ниже на рисунке.



(IV)

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 этилендиаминсодержащего соединения.

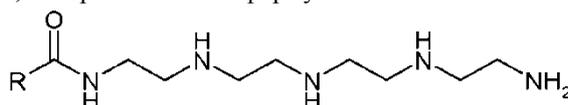




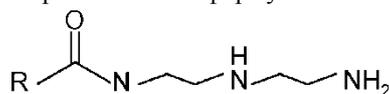
Полиэтилендиамины ($n = 0 - 200$)

Амидоамин предпочтительно выбран из TOFA-TEPA амидоамина или TOFA-DETA амидоамина.

Одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения является применение 1:1 TOFA-TEPA амидоамина, изображенного на формуле ниже:



Другим предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения является применение 1:1 TOFA-DETA амидоамина, изображенного на формуле ниже:



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:

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}$, где n представляет собой число от 1 до 18;

$\text{M}_x(\text{S}_2\text{O}_3)_y$, где $x=2$, и $y=1$, и $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Cu}$ или NH_4 ;

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

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

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

$x=2$, и $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pb}$ или Fe ;

$x=3$, и $\text{M}=\text{Al}, \text{Bi}$ или Fe ;

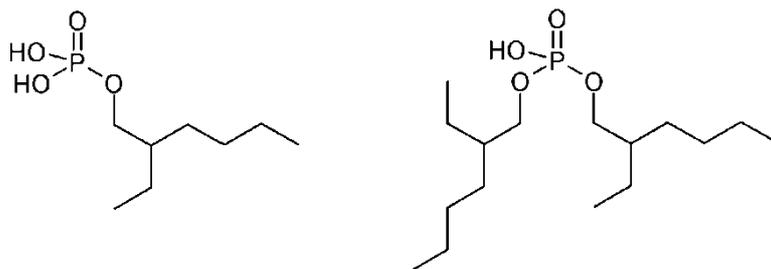
$\text{M}(\text{HSCH}_2\text{COO})_x$, где $x=1$, и $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Cu}$ или NH_4 ;

$x=2$, и $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pb}$ или Fe ;

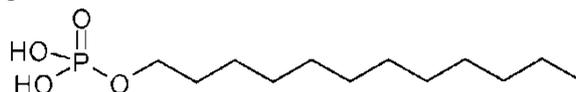
$x=3$, и $\text{M}=\text{Al}, \text{Bi}$ или Fe ;

$\text{S}=\text{C}(\text{NH})_2\text{R}_5\text{R}_6$, где R_5 и/или R_6 представляют собой H , $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ алкил, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ алкен или $\text{C}_5\text{-C}_9$ арил или их смеси/полимеры.

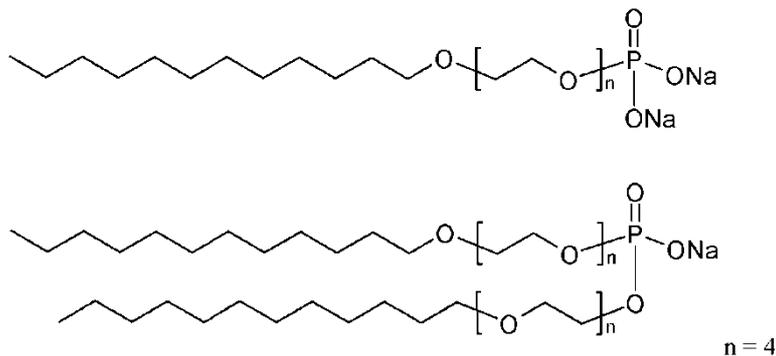
Серосодержащие синергисты предпочтительно выбраны из группы, состоящей из тиогликолевой кислоты, тиосульфата натрия, тиосульфита аммония, тиосульфата аммония, тиосульфата натрия, тиосульфата калия, тиосульфита калия, тиомочевины, тиоцианата натрия, тиоцианата аммония и тиоцианата кальция, тиогликолята натрия, тиогликолята аммония, политиомочевин и их производных, таких как 1,2-диэтилтиомочевина, пропилиомочевина, 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-ацетилцистеамина, 4-меркапто-1-бутанола, 1-бутандитиола, 1,4-бутандитиола, 2,2'-тиодизантиола, 4-циано-1-бутантиола, циклопентантиола, 1,5-пентандитиола, 2-метил-1-бутантиола, 2,3,5,6-тетрафторбензолтиофенола, 4-хлортиофенола, 2-меркаптофенола, тиофено-



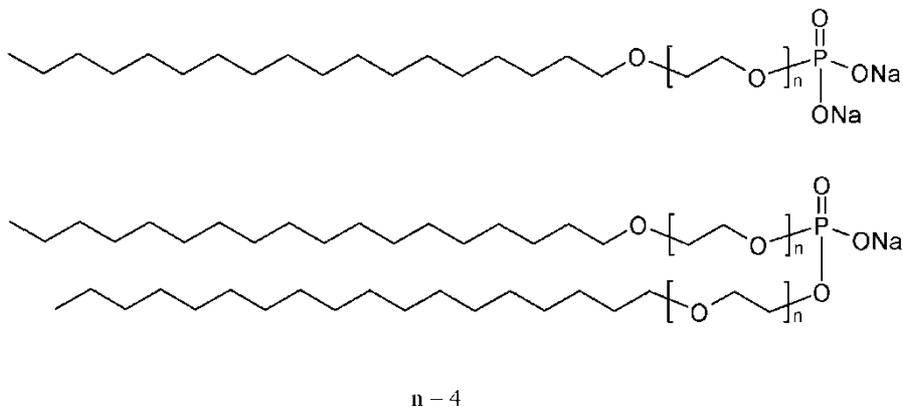
В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения применяется кокосовый алкиловый эфир фосфорной кислоты:



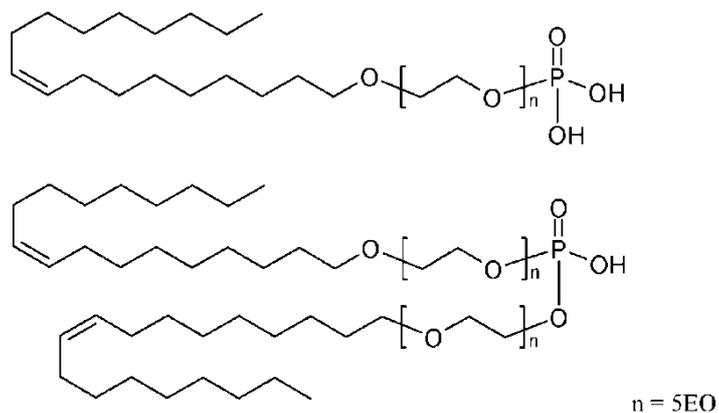
В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения применяются натриевые соли лаурил полиоксиэтилового (4EO) эфира фосфорной кислоты:



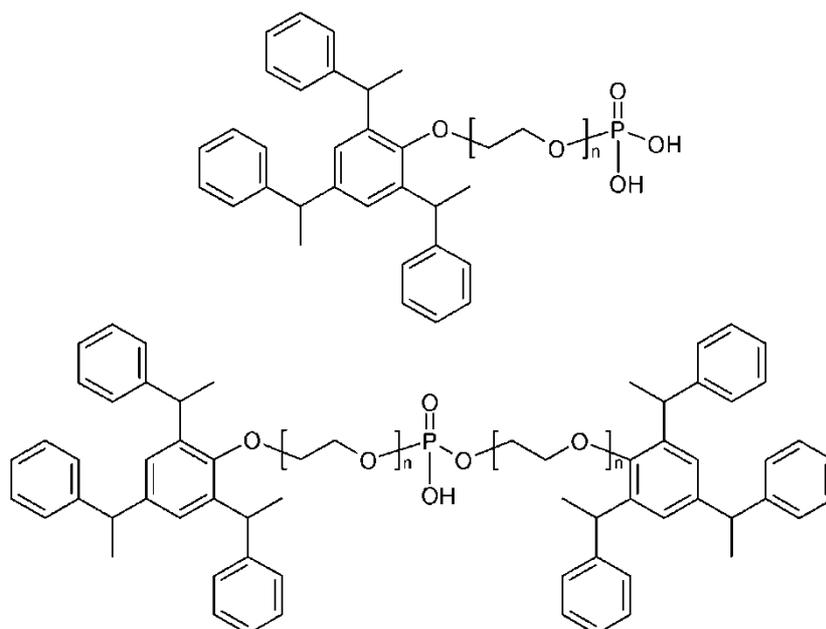
В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения применяются натриевые соли стеарил полиоксиэтилового (4EO) эфира фосфорной кислоты:



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



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



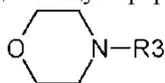
Квалифицированному специалисту в данной области хорошо известно, что предпочтительно применение линейно-цепочечных алкильных или алкенильных групп для Ra, Rb и Rc относительно высоко-разветвленных групп, если принимать во внимание биоразлагаемость финальной молекулы эфира фосфорной кислоты. Эфир фосфорной 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 моноэфирами, 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.

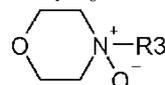
Связывающие рецептуру поверхностно-активные вещества представляют собой последнюю группу, которая соединяет вместе синергетическую смесь других компонентов. Согласно определению в рамках настоящего текста, связующее поверхностно-активное вещество представляет собой компонент, который позволяет смеси 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, C₁-C₁₈ алкил C₁-C₈ алкиламин, или



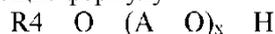
где R3 представляет собой H, C₁-C₁₈ алкил, C₁-C₈ алкиламин,

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 моль ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют нонилфенол этоксилат с 6 моль ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют нонилфенол этоксилат с 9 моль ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют нонилфенол этоксилат с 60 моль ЭО.

c) Этоксилированные спирты, имеющие формулу



где

R₄ представляет собой алифатический C₈-C₁₈ углеводородный фрагмент,

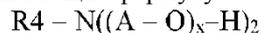
A представляет собой этиленовую группу и

x представляет собой число от 2 до 100.

Предпочтительно R₄ представляет собой алкил или алкенил. R₄ может быть линейным или разветвленным. Предпочтительно R₄ 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 C₁₂/C₁₄ спирт 7 моль ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют кокосовый (C₁₂-C₁₆) жирный алкил этоксилат с 20 моль ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют C₁₃ разветвленный (изотридециловый) спирт с 40 моль ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют C₁₂/C₁₅ оксоалкоголь-этоксилат с 10 моль ЭО.

d) Этоксилированные алкиламины, имеющие формулу



где

R₄ представляет собой алифатический C₆-C₁₈ углеводородный фрагмент,

A представляет собой этиленовую группу и

x представляет собой число от 2 до 100;

или



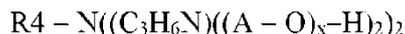
где

R₄ представляет собой алифатический C₆-C₁₈ углеводородный фрагмент,

A представляет собой этиленовую группу и

x представляет собой число от 2-100;

или



где

R₄ представляет собой алифатический C₆-C₁₈ углеводородный фрагмент,

A представляет собой этиленовую группу и

x представляет собой число от 2 до 100.

Предпочтительно R₄ является производным жирных аминов, содержащих C₆-C₁₈ углеводородные группы, линейные или разветвленные, насыщенные или ненасыщенные, с единой длиной углеродных цепей или смешанным распределением, с количеством ЭО от 2 до 100 моль. В одном предпочтительном варианте осуществления применяют кокосовый жирный амин этоксилат с 10 моль ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют олеинамин этоксилат с 15 моль ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют талловый алкиламин этоксилат с 15 моль ЭО; в другом предпочтительном варианте осуществления применяют талловый пропилен диамин/лаурил дипропилен триамин этоксилат с 20 моль 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 простоэфирную 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 C₁-C₄ алкиловых простых эфиров указанных спиртов. Более предпочтительно группа 5 включает воду, метанол, этанол, моноэтиленгликоль, триэтиленгликоль, 2-бутоксизтанол, 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-бутоксизтанола;

в другом предпочтительном варианте осуществления применяют смесь воды, метанола и 2-бутоксизтанола.

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, бромида кальция, нитрата кальция, хлорида цинка и бромида 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 0.1016 мм/г (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-меркаптоэтанола, тиосульфата аммония, тиогликолевой кислоты, 2-этилгексилового эфира фосфорной кислоты, поли(окси-1,2-этанонил), 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 лаурила, алкоксилированного амина, моноэтиленгликоля, 2-бутоксизтанола, воды и метанола.

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

1-20 вес.% описанного выше амидоамина,

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, бромида кальция, бромида 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

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^3);

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^3);

полностью насыщенный 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^3);

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^3).

Единственным применявшимся при тестировании газом был азот, не содержащий кислорода. RCE-тестирование проводили на воздухе, чтобы обеспечить высокое присутствие O_2 (как это было бы в реальных условиях, при полевых испытаниях). Статическое испытание в автоклаве проводили в атмосфере N_2 , 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-автоклавах 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 Rugeh™, которые нагревали до 85°C (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^2 . Электрод Hastelloy C276 применяют как псевдоконтрольный электрод, а в качестве противоэлектрода применяют графитовый стержень. Ингибиторы коррозии добавляли из расчета на объем солевого раствора после мониторинга базовой скорости коррозии в течение примерно 1.5 ч. 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 149°C (300°F) до 177°C (350°F) при постоянном давлении 34,5 бар (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 табл. 1 приведены значения, полученные в НРНТ-статических тестах в автоклаве при 149°C (300°F) и 177°C (350°F).

Таблица 1. Скорость коррозии в тяжелых солевых растворах без ингибиторов

Тяжелый солевой раствор	149°C (300°F)	177°C (350°F)	№
	[мм в год (мд/г)]	[мм в год (мд/г)]	
Солевой раствор 1 – 10.8 фунт/галл Ca(NO ₃) ₂	0.213 (8.4)	0.375 (14.8)	1.1
Солевой раствор 2 – 12.5 фунт/галл Ca(NO ₃) ₂	0.292 (11.5)	0.523 (20.6)	1.2
Солевой раствор 3 – 11.6 фунт/галл CaCl ₂	0.32 (12.6)	0.680 (26.8)	1.3
Солевой раствор 4 – 13.5 Ca(NO ₃) ₂ /CaCl ₂	0.645 (25.4)	0.1224 (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 ТОФА/ТЕРА амидоамин (компонент из группы 1), тиогликолевая кислота (компонент из группы 2), поли(окси-1,2-этандинил), альфа-изотридецил-омега-гидрокси-фосфат (компонент из группы 3) и алкил (C₆) морфолин (компонент из группы 4).

Результаты для самого агрессивного солевого раствора 4 (13.5 Ca(NO₃)₂/CaCl₂) при 177°C (350°F) показаны ниже в табл. 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 177°C (350°F)

Скорость коррозии [мм в год (мд/г)]	Компонент Группы 1 (ч/млн)	Компонент Группы 2 (ч/млн)	Компонент Группы 3 (ч/млн)	Компонент Группы 4 (ч/млн)	№
1.224 (48.2)	0	0	0	0	1.5
1.163 (45.8)	250	0	0	0	1.6
1.094 (43.1)	500	0	0	0	1.7
0.988 (38.9)	0	250	0	0	1.8
0.828 (32.6)	0	500	0	0	1.9
0.614 (24.2)	0	0	250	0	1.10
0.502 (19.8)	0	0	500	0	1.11
1.104 (43.5)	0	0	0	250	1.12
1.069 (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 Ca(NO₃)₂/CaCl₂) при 177°C (350°F), результаты показаны ниже в табл. 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 амидоамин, скорости коррозии были высокими.
3. Уникальность и высокая эффективность композиции, ингибирующей коррозию, связана с понижением взаимоотношений между компонентами и идентификацией наиболее синергетических соотношений.

Таблица 3. Скорости коррозии для тяжелого солевого раствора 4, ингибированного трехкомпонентными системами, при 177°C (350°F)

Скорость коррозии [мм в год (мд/г)]	Компонент Группы 1 (ч/млн)	Компонент Группы 2 (ч/млн)	Компонент Группы 3 (ч/млн)	Компонент Группы 4 (ч/млн)	№
1.224 (48.2)	0	0	0	0	2.1
0.363 (14.3)	100	100	100	0	2.2
0.934 (36.8)	100	100	0	100	2.3
0.792 (31.2)	100	0	0	100	2.4
0.302 (11.9)	200	200	200	0	2.5
0.891 (35.1)	200	200	0	200	2.6
0.604 (23.8)	200	0	200	200	2.7
0.408 (16.1)	200	200	100	0	2.8
0.271 (10.7)	200	100	200	0	2.9
0.294 (11.6)	100	200	200	0	2.10
0.835 (32.9)	200	200	0	100	2.11
0.932 (36.7)	200	100	0	200	2.12
0.916 (36.1)	100	200	0	100	2.13
0.662 (26.1)	200	0	200	100	2.14
0.835 (32.6)	200	0	100	200	2.15
0.642 (25.3)	100	0	200	200	2.16
0.551 (21.7)	0	200	200	100	2.17
0.734 (28.9)	0	200	100	200	2.18
0.662 (26.1)	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(NO₃)₂/CaCl₂) при 177°C (350°F), результаты показаны ниже в табл. 4. В результатах приведены данные для трех разных эфиров фосфорной кислоты, а именно:

фосф. эфир 1, представляющий собой 2-этилгексилловый эфир фосфорной кислоты;

фосф. эфир 2, представляющий собой поли(окси-1,2-этандиол), альфа-изотридецил-омега-гидроксифосфат;

фосф. эфир 3, представляющий собой моно/ди 2-этилгексилловый эфир фосфорной кислоты.

Тестирование проводили в 4-компонентной системе, состоящей из 1:1 TOFA/TEPA амидамина (компонент из группы 1), тиогликолевой кислоты (компонент из группы 2), эфира фосфорной кислоты (см. выше 3 разных протестированных типа) (компонент из группы 3) и алкил (C₆) 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 0.254 мм в год (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 177°C (350°F)

Скорость коррозии [мм в год (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)	№.
1,224 (48.2)	0	0	0	0	0	0	3.1
0,256 (10.1)	100	100	100	0	0	100	3.2
0,107 (4.2)	100	100	0	100	0	100	3.3
0,386 (15.2)	100	100	0	0	100	100	3.4
0,231 (9.1)	100	100	200	0	0	100	3.5
0,097 (3.8)	100	100	0	200	0	100	3.6
0,36 (14.2)	100	100	0	0	200	100	3.7
0,246 (9.7)	100	100	300	0	0	100	3.8
0,1 (3.9)	100	100	0	300	0	100	3.9
0,335 (13.2)	100	100	0	0	300	100	3.10
0,246 (9.7)	200	200	100	0	0	200	3.11
0,094 (3.7)	200	200	0	100	0	200	3.12
0,376 (14.8)	200	200	0	0	100	200	3.13
0,13 (5.1)	200	200	200	0	0	200	3.14
0,081 (3.2)	200	200	0	200	0	200	3.15
0,254 (10.0)	200	200	0	0	200	200	3.16
0,165 (6.5)	200	200	300	0	0	200	3.17
0,881(3.2)	200	200	0	300	0	200	3.18
0,274(10.8)	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. Амидоамин: это главный компонент в составах, ингибирующих коррозию (компонент 1), как описано выше, есть много коммерчески доступных типов амидоаминов; во всех приведенных составах применяют ТОФА/ТЕРА амидоамин.

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 (C₆) 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-этандил), альфа-изотридецил-омега-гидрокси-фосфат.

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

5. Этоксированный 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 моль ЭО.

Описание протестированных смесей и результаты тестирования приведены в табл. 5. Тесты снова проводили на самом агрессивном солевом растворе 4 (13.5 Ca(NO₃)₂/CaCl₂) при 177°C (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 0.025 мм в год (1.0 мд/г.), но в некоторых экстраординарных случаях опускались до уровня 0,008 мм в год (0.3 мд/г.) при тщательном подборе оптимальных и синергетических концентраций компонентов.

Таблица 5. Скорость коррозии для тяжелого солевого раствора 4, ингибированного 5-компонентными системами при 177°C (350°F)

Скорость коррозии [мм в год (мд/г)]	Амидамин (ч/млн)	Тиоглико-левая к-та (ч/млн)	Фосф. эфир (ч/млн)	Морфолин (ч/млн)	Этокс. Амин (ч/млн)	№
1,224 (48.2)	0	0	0	0		4.1
0,036 (1.4)	500	500	300	200	0	4.2
0,03 (1.2)	500	500	300	0	200	4.3
0,01 (0.4)	500	500	300	0	200	4.4
0,036 (1.4)	400	500	400	200	0	4.5
0,023 (0.9)	400	500	400	0	300	4.6
0,01 (0.4)	400	500	400	0	300	4.7
0,04 (1.6)	300	600	300	0	500	4.8
0,043 (1.7)	300	600	300	500	0	4.9
0,038 (1.5)	300	600	300	0	500	4.10
0,007 (0.3)	300	600	300	500	0	4.11
0,02 (0.8)	200	500	500	300	0	4.12
0,015 (0.6)	200	500	500	0	300	4.13
0,013 (0.5)	200	500	500	300	0	4.14
0,023 (0.9)	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 соевым 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 табл. 6.

Таблица 6. RCE, скорость коррозии и % ингибирования

Продукт	Скорость коррозии [мм в год (мд/г)]			Защита (%)		№
	Базовая	Через 2ч после введения	Финальная через 3ч	Через 2ч после введения	Финальная через 3ч	
Реактив А	2,4 (94.5)	0,97 (38.2)	0,13 (5.1)	59.58	94.60	5.1
Реактив В	6,5 (257.4)	1,3 (52.4)	0,57 (22.5)	79.64	91.26	5.2
Реактив С	3,5 (137.4)	0,58 (22.7)	0,26 (10.1)	83.48	92.65	5.3
Реактив D	1,6 (63.8)	0,99 (39.1)	0,68 (26.7)	38.71	58.15	5.4
Реактив E	1,5 (60.1)	0,96 (37.8)	0,79 (31.2)	37.10	48.09	5.5

Реактив А соответствует № 3 из табл. 7.

Реактив В соответствует № 7 из табл. 7.

Реактив С соответствует № 1 из табл. 7.

Реактив D соответствует № 8 из табл. 7.

Реактив Е соответствует № 2 из табл. 7.

После добавления 150 ч./млн ингибитора коррозии скорость коррозии упала ниже 0,25 мм в год (10 мд/г.) в случае реактива А всего через несколько часов после начала теста. В конечном итоге реактив А способен обеспечить почти 95% ингибирования. Хотя реактивы А, В, и С все показали высокие финальные значения коэффициента ингибирования свыше 90%, реактив А работал лучше остальных, т.к. он снизил скорость коррозии до 0,13 мм в год (5.1 мд/г.) и показал финальный коэффициент ингибирования 94.60%. Все реактивы, даже самые слабые из 5 приведенных в настоящем примере, значительно снижали скорость коррозии всего после 3 ч тестирования, демонстрируя очень быстрый эффект и отличие в образовании коррозионной пленки по настоящему изобретению.

Примеры составов, ингибирующих коррозию в тяжелом солевом растворе, иллюстрирующие различные композиционные аспекты по настоящему изобретению, приведены в табл. 7 в своей финальной системе растворителей.

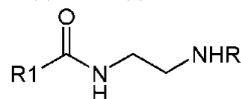
Таблица 7. Примеры финальных составов по настоящему изобретению

Состав	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14
Амидоамин из Примера 4 [вес. %]	5	5	5	4	4	4	3	3	3	3	2	2	2	2
Морфолин [вес. %]	2	0	0	2	0	0	0	5	0	5	3	0	3	0
Эфир фосфорной кислоты из Примера 4 [вес. %]	3	3	3	4	4	4	3	3	3	3	5	5	5	5
NP9 [вес. %]	0	5	5	0	4	4	0	3	0	3	5	0	0	5
Спирт-этоксилат [вес. %]	5	0	0	5	0	0	3	0	3	0	0	5	5	0
Тиомочевина [вес. %]	5	0	5	5	0	5	6	0	6	0	5	0	5	0
Тиогликолевая кислота [вес. %]	0	5	0	0	5	0	0	6	0	6	0	5	0	5
Этоксильированный амин из Примера 4 [вес. %]	0	2	2	0	3	3	5	0	5	0	0	3	0	3
Спирт [вес. %]	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
Вода [вес. %]	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25

Спирт-этоксилат представляет собой C₁₀/C₁₂ спирт с 4-8 моль этиленоксида. NP9 представляет собой нонилфенол с 9 моль этиленоксида. Спирт представляет собой метанол.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение композиции, содержащей по меньшей мере один амидоамин, 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/см³, где указанный по меньшей мере один амидоамин имеет формулу IV



(IV)

где

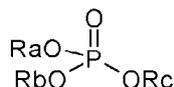
R представляет собой -H, -C₂H₄OH, -(C₂H₄NH)_x-C₂H₄NH₂,

x представляет собой число от 0 до 200,

R1 представляет собой C₃-C₂₉ алифатическую углеводородную группу,

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, тиокарбаналида, 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-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'-тиодизантиола, 4-циано-1-бутантиола, циклопентантиола, 1,5-пентандитиола, 2-метил-1-бутантиола, 2,3,5,6-тетрафторбензолтиофенола, 4-

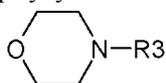
хлортиофенола, 2-меркаптофенола, тиофенола, циклогексилтиола, 4-меркаптобензойной кислоты, тиосалициловой кислоты, 2-этилгексантиола, и где указанный по меньшей мере один эфир фосфорной кислоты имеет формулу



где Ra, Rb и Rc каждый представляют собой H или алкильную группу, которая может содержать атомы кислорода или азота, и число атомов углерода составляет от 1 до 49, и терминальный атом H указанной алкильной группы может быть замещен бензильной группой, карбоксильной группой или гидроксильной группой при условии, что по меньшей мере один из Ra, Rb и Rc отличен от H, и

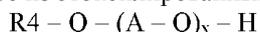
где указанный тяжелый солевой раствор представляет собой водный раствор, содержащий по меньшей мере одну соль, выбранную из группы, состоящей из NaCl, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, KCl, CaBr₂, ZnBr₂ и ZnI₂.

2. Применение по п.1, где R1 представляет собой C₇-C₂₁ алифатическую углеводородную группу.
3. Применение по п.1 или 2, где R1 представляет собой алкил или алкенил.
4. Применение по любому из пп.1-3, где x равен 1, 2, 3, 4 или 5.
5. Применение по любому из пп.1-4, где число атомов углерода в Ra, Rb и Rc составляет от 4 до 30.
6. Применение по любому из пп.1-5, где по меньшей мере один из Ra, Rb и Rc представляет собой алкильную группу.
7. Применение по любому из пп.1-5, где Ra, Rb и Rc имеют в терминальном положении атом водорода, гидроксильную, бензильную или карбоксильную кислотную группу.
8. Применение по любому из пп.1-7, где по меньшей мере один из Ra, Rb и Rc содержит внутри алкильной группы такие группы как карбоксильная группа (-COO-), оксигруппа (-O-) или вторичная аминогруппа (-NH-).
9. Применение по любому из пп.1-8, где композиция дополнительно включает по меньшей мере одну систему растворителей, выбранных из группы, состоящей из воды, одноатомных алкиловых спиртов, содержащих 1-8 атомов углерода, двухатомных спиртов, содержащих 2-6 атомов углерода, и C₁-C₆ алкиловых простых эфиров указанных спиртов.
10. Применение по п.9, где растворители выбраны из группы, состоящей из воды, метанола, этанола, моноэтилен гликоля, триэтиленгликоля, 2-бутоксигэтанола, 2-этилгексанола, изопропанола, пентанола, бутанола или их смесей.
11. Применение по любому из пп.1-10, где композиция дополнительно включает связующее поверхностно-активное вещество, имеющее формулу



где R3 представляет собой H, C₁-C₁₈ алкил, C₁-C₈ алкиламин.

12. Применение по любому из пп.1-10, где композиция дополнительно включает связующее поверхностно-активное вещество, выбранное из нонилфенол-этоксилатов с 4-100 этоксигруппами.
13. Применение по любому из пп.1-10, где композиция дополнительно включает связующее поверхностно-активное вещество, выбранное из этоксилаторов спиртов, имеющих формулу



где

R4 представляет собой алифатический C₈-C₁₈ углеводородный фрагмент,

A представляет собой этиленовую группу и

x представляет собой число от 2 до 100.

14. Применение по п.13, где R4 представляет собой алкил или алкенил, который может быть линейным или разветвленным.
15. Применение по п.13 и/или 14, где R4 содержит от 12 до 16 атомов углерода.
16. Применение по любому из пп.13-15, где x представляет собой число от 7 до 40.
17. Применение по любому из пп.1-10, где композиция дополнительно включает связующее поверхностно-активное вещество, выбранное из группы, состоящей из этоксилаторов аминов, содержащих 6-18 атомов углерода и 2-100 этоксигрупп.
18. Применение по любому из пп.1-17, где концентрация указанного по меньшей мере одного амидамина составляет 1-20 вес. %.
19. Применение по любому из пп.1-18, где концентрация указанного по меньшей мере одного серо-содержащего синергиста составляет 1-10 вес. %.
20. Применение по любому из пп.1-19, где концентрация указанного по меньшей мере одного эфира фосфорной кислоты составляет 1-30 вес. %.
21. Применение по любому из пп.11-20, где концентрация указанного по меньшей мере одного связующего поверхностно-активного вещества составляет 1-20 вес. %.

22. Применение по любому из пп.9-21, где концентрация указанной по меньшей мере одной системы растворителей составляет 20-80 вес. %.

23. Применение по любому из пп.1-22, где плотность тяжелого солевого раствора составляет от 1.4 до 2.65 г/см³.

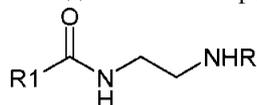
24. Способ ингибирования коррозии в тяжелом солевом растворе, имеющем плотность от 1.15 до 2.65 г/см³, включающий стадию добавления в тяжелый солевой раствор композиции, содержащей

по меньшей мере один амидоамин,

по меньшей мере один серосодержащий синергист и

по меньшей мере один эфир фосфорной кислоты,

где указанный по меньшей мере один амидоамин имеет формулу IV



(IV)

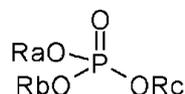
где

R представляет собой -H, -C₂H₄OH, -(C₂H₄NH)_x-C₂H₄NH₂,

x представляет собой число от 0 до 200,

R1 представляет собой C₃-C₂₉ алифатическую углеводородную группу и

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, тиокарбанамида, 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-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'-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, тиоацетиловой кислоты, 2-этилгексантиола, и где указанный по меньшей мере один эфир фосфорной кислоты имеет формулу



где Ra, Rb и Rc каждый представляют собой H или алкильную группу, которая может содержать атомы кислорода или азота, и число атомов углерода составляет от 1 до 49, и терминальный атом H указанной алкильной группы может быть замещен бензильной группой, карбоксильной группой или гидроксильной группой при условии, что по меньшей мере один из Ra, Rb и Rc отличен от H, и

где указанный тяжелый солевой раствор представляет собой водный раствор, содержащий по меньшей мере одну соль, выбранную из группы, состоящей из NaCl, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, KCl, CaBr₂, ZnBr₂ и ZnI₂.

25. Применение по любому из пп.1-23, где концентрация композиции в тяжелом солевом растворе составляет от 100 до 10000 мг/л и где указанный тяжелый солевой раствор представляет собой водный раствор, содержащий по меньшей мере одну соль, выбранную из группы, состоящей из NaCl, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, KCl, CaBr₂, ZnBr₂ и ZnI₂, предпочтительно выбранную из CaCl₂ и/или Ca(NO₃)₂ и/или их смесей.

26. Способ по п.24, где концентрация композиции в тяжелом солевом растворе составляет от 100 до 10000 мг/л и где указанный тяжелый солевой раствор представляет собой водный раствор, содержащий по меньшей мере одну соль, выбранную из группы, состоящей из NaCl, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, KCl, CaBr₂, ZnBr₂ и ZnI₂, предпочтительно выбранную из CaCl₂ и/или Ca(NO₃)₂ и/или их смесей.

