

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 842 600**

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)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2017 PCT/EP2017/073398**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2018 WO18099624**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2017 E 17771404 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2020 EP 3548647**

54 Título: **Uso de una composición que contiene al menos un compuesto de azúcar-amida biodegradable en combinación con al menos un agente sinérgico basado en azufre para inhibir la corrosión de un equipo metálico en aplicaciones de campos de petróleo**

30 Prioridad:

**01.12.2016 US 201615366301**

**15.12.2016 EP 16204300**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**14.07.2021**

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)  
Rothausstrasse 61  
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**WYLDE, JONATHAN;  
OBEYESEKERE, NIHAL;  
ARIYARATNA, THENUKA;  
LEINWEBER, DIRK y  
SCHERL, FRANZ-XAVER**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 842 600 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Uso de una composición que contiene al menos un compuesto de azúcar-amida biodegradable en combinación con al menos un agente sinérgico basado en azufre para inhibir la corrosión de un equipo metálico en aplicaciones de campos de petróleo

- 5 La presente invención se refiere a un método mejorado para el control de la corrosión así como a una composición mejorada para usar como inhibidor de la corrosión. Más en particular, la presente invención se refiere a un tensioactivo basado en azúcar en combinación con al menos un agente sinérgico basado en azufre para la protección mejorada frente a la corrosión para su aplicación durante la producción de petróleo crudo de formaciones subterráneas.
- 10 La corrosión es un problema serio y desafiante en la industria del petróleo y el gas y su prevención es acuciante en las operaciones en alta mar. El agua, gases ácidos (tales como el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono), ácidos orgánicos y el oxígeno contribuyen a la corrosión del acero dulce y otros tipos de aleaciones usadas en la industria del petróleo y el gas. La corrosión puede causar fugas de petróleo y gas de las tuberías de flujo, lo que puede conducir a explosiones, accidentes y desastres medioambientales. Los inhibidores de corrosión son esenciales para prevenir la descarga incontrolada de petróleo y/o gas en el entorno que rodea las tuberías de flujo.
- 15 Los inhibidores de la corrosión son compuestos químicos solubles en agua o solubles en aceite. Cuando se añaden en pequeñas cantidades a un medio agresivo, estos compuestos químicos inhiben la corrosión al cambiar las condiciones de la superficie del metal. Factores como el CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, S, polisulfuros, ácidos orgánicos, composición de líquidos, condiciones de flujo, aniones inorgánicos, tales como cloruros, oxígeno, presión y temperatura, influyen en la velocidad de corrosión.
- 20 Los compuestos que contienen aminas se conocen desde hace mucho tiempo como inhibidores de la corrosión formadores de películas (véase: "Production of Chemicals for the Oil and Gas Industry", Malcolm A Kelland, 2009, CRC Press Taylor & Francis Group).
- 25 El documento WO-92/06073 describe procedimientos para preparar tensioactivos a partir de ácidos grasos o sus derivados en combinación con N-alkilglucaminas, estas últimas preparadas por aminación reductora de glucosa. Los procedimientos de aminación reductora de glucosa se describen de forma más completa en el documento US-2016962.
- El documento US-1985424 describe la fabricación de tensioactivos haciendo reaccionar el producto de calentamiento de glucosa y metilamina acuosa en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrogenación a presión con un ácido carboxílico orgánico tal como ácido esteárico o ácido oleico. Se dice que el producto de condensación, preparado a aproximadamente 160°C, es predominantemente una amida secundaria.
- 30 En la técnica anterior, se sabe que las sustancias que incluyen base de azúcar 1-desoxi-1-N-octilamino-D-glucitol tienen efectos tensioactivos. La sustancia se describe, por ejemplo, en *Journal of Surfactants and Detergents*, Volumen 7, N° 2, páginas 147-159 y páginas 161-167.
- El documento US-2993887 describe estructuras de glucamida y su síntesis.
- 35 *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 2143-2147 y *Langmuir* 1996, 12, 588-590, describen tensioactivos de glucamida que forman sistemas de microemulsión entre agua y clorocarbonos.
- El documento US-5725470 describe el uso de glucamidas en procedimientos para la remediación de suelos.
- El documento WO-96/28458 describe un compuesto basado en azúcar como el desoxi-1-N-octilamino-D-glucitol como biocida, por ejemplo, en aplicaciones industriales.
- 40 El documento CA-2162459 describe el uso de glucamidas con otros componentes tales como alquilpoliglucósidos como inhibidores de la corrosión para plata cuando se usan en aplicaciones de detergente para lavavajillas.
- El documento WO-96/33953 enseña el uso de inhibidores de incrustaciones y corrosión de manchas para aplicaciones de lavado de ropa donde la N-metil-D-glucamina se hace reaccionar con otros componentes para formar productos novedosos para proporcionar eliminación de manchas a la vez que protegen las superficies metálicas de los componentes internos de las lavadoras.
- 45 El documento US-3063790 describe el uso de N-metil-D-glucamina como un inhibidor de la corrosión para usar en aplicaciones de campos de petróleo y en particular para la inhibición de la corrosión soluble en agua.
- El documento US-4549882 describe de forma genérica el uso de derivados de glucamina para la aplicación en combustibles que contienen alcohol para prevenir la corrosión de motores de combustión interna.
- 50 El documento DE-102014003367 describe el uso de N-metil-N-acil-glucaminas como inhibidor de la corrosión en operaciones de trabajo de metales en las que también se describe el uso de sulfonatos y/o sulfatos de los cuales estos últimos se están usando como emulsionantes.

El siguiente conjunto de patentes se basa en el uso de compuestos que contienen azufre como inhibidores de la corrosión.

El documento US-4536302 describe el uso de compuestos de azufre donde el estado de oxidación es 0 o >0. Se usa tiocianato o tioamida en concentraciones tan altas como 1 g/l. Además, la referencia describe la adición de un azúcar reductor (monosacárido, disacárido u oligosacáridos) tal como glucosa, fructosa, lactosa, etc. Estos azúcares se añaden en tasas aún mayores de 2 a 10 g/l.

El documento US-4728446 describe una composición inhibidora de la corrosión que contiene un haluro de metal alcalino o alcalinotérreo en agua, iones de zinc e iones tiocianato.

Los documentos US-4784778 y US-4784779 describen el uso de 2-mercaptoetanol, sodio, amoníaco y/o tiocianato de calcio, con o sin la adición de antioxidantes basados en aldosa tales como arabinosa, ácido ascórbico, ácido isoascórbico, ácido glucónico, etc. El tioglicolato de amonio también se menciona como un componente adicional. Hay que destacar que se requiere una concentración muy alta de inhibidor en los datos experimentales.

El documento US-4980074 describe el inhibidor de corrosión como una mezcla de aldehídos alifáticos o aromáticos solubles con o sin insaturación olefínica en combinación con un metal alcalino, tiocianatos o tiocianatos de amonio.

El documento EP-0139260 describe compuestos que contienen fósforo y el uso de sales de fosfonio tales como trifenilfosfina. Esto es en combinación con tiocianato, así como también un producto comercial que se añade llamado "TRETOLITE™ KI -86". "TRETOLITE™ KI-86" se describe como una formulación basada en amina de Mannich.

Los documentos US 2014/091262 A1, US 2015/069301 A y WO 2008/110789 A1 describen cada uno el uso de una composición que comprende una amida y un compuesto que contiene azufre, como un inhibidor de la corrosión para equipos metálicos de campos de petróleo.

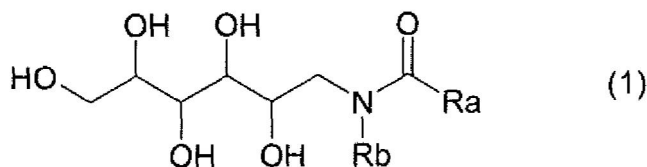
Los documentos DE 20 2014 010358 U1 y WO 2015/131987 A1 describen cada uno el uso de una composición que comprende al menos una N-metil-N-acilglucamina de fórmula (I) como un inhibidor de la corrosión para superficies metálicas en fluidos de trabajo con metales.

En general, el mecanismo para los compuestos que contienen azufre es uno de formación de una capa pasivante y es un medio muy eficaz de control de la corrosión. Sin embargo, existe un mayor riesgo de fisuración por corrosión bajo tensión, y varias fallos en la industria se han atribuido a la dependencia de compuestos que contienen azufre solo como medio de control efectivo de la corrosión.

La intención de la presente invención es suministrar nuevos inhibidores de la corrosión que disminuyan las velocidades de corrosión a niveles tan bajos como sea posible en fluidos de los campos de petróleo. Es además un objeto de la presente invención proporcionar un mayor rendimiento de la inhibición de la corrosión que el que existe en la técnica. Además, un objeto de la presente invención es que sea aplicable y compatible en todos los tipos de salmuera de la industria petrolera, incluyendo de salinidad y dureza bajas y altas, lo que a menudo no se menciona específicamente en la técnica. Además, es un objeto de la presente invención proporcionar protección contra la corrosión particularmente a alta temperatura (150°C), así como rendimiento a baja temperatura, debido a la tendencia a perforar pozos más profundos, más calientes, de mayor presión. Otro objetivo más de la presente invención es superar la desventaja de las tecnologías de la técnica anterior que son ya sea de origen no sostenible, tóxicas, poco biodegradables y bioacumulativas y aceptables para usar incluso en las zonas del mundo medioambientalmente más sensibles.

En un primer aspecto, la invención se refiere al uso de una composición en la inhibición de la corrosión, comprendiendo la composición

a) al menos un compuesto según la fórmula (1)



en donde

Ra es un grupo hidrocarbonado alifático C<sub>5</sub> a C<sub>29</sub> lineal, ramificado, saturado o insaturado,

Rb es un grupo hidrocarbonado alifático C<sub>1</sub> a C<sub>23</sub> lineal, ramificado, saturado o insaturado,

o un compuesto que se puede obtener a partir de la fórmula 1 por eliminación de un mol de agua del grupo polihidroxi, formando así un éter cíclico, y

b) al menos un agente sinérgico de azufre seleccionado del grupo que consiste en

b1) un compuesto según la fórmula (5)



en donde

5  $R^1$  y  $R^2$  son independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_{18}$ , alquenido  $C_2$  a  $C_{18}$  o un grupo alquilo aromático  $C_7$  a  $C_{18}$ , y en donde  $R^1$  y  $R^2$  pueden contener átomos de oxígeno o nitrógeno, o pueden estar sustituidos con un grupo ácido carboxílico o un grupo amida, con la condición de que  $R^1$  y  $R^2$  no sean ambos hidrógeno,

b2) una sal de tiosulfato de metal o amonio, y

b3) un compuesto según la fórmula (6)



en donde

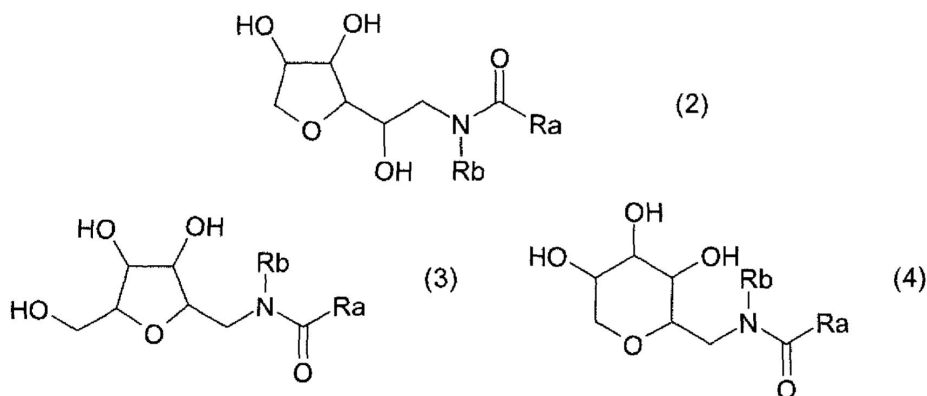
$R^5$  y/o  $R^6$  son independientemente H, grupos alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , alquenido  $C_2$  a  $C_{10}$ , arilo  $C_5$  a  $C_9$  o mezclas de los mismos.

15 El uso de la composición del primer aspecto es como una formulación inhibidora de la corrosión para equipos metálicos de campos de petróleo. Dicho uso se lleva a cabo preferiblemente durante la producción y/o procesamiento de petróleo crudo y gas natural, en particular en presencia de gas dulce.

20 En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para prevenir la corrosión en equipos metálicos de campos de petróleo, como se define en la reivindicación 15. El procedimiento se aplica preferiblemente al metal que está en contacto con gas dulce durante la producción de petróleo crudo o gas natural o procesamiento en un medio acuoso.

Las realizaciones preferidas como se describen a continuación serán aplicables a todos los aspectos de esta invención.

25 El primer componente de la presente invención puede ser un compuesto de fórmula 1 o un producto obtenido a partir del mismo por eliminación de un mol de agua de su cadena de polihidroxialquilo, de modo que se obtiene una estructura cíclica, que tiene un grupo éter. Los compuestos preferidos que se obtienen a partir del compuesto de fórmula 1 por eliminación de un mol de agua de su cadena de polihidroxialquilo son compuestos de acuerdo con las fórmulas (2) a (4)

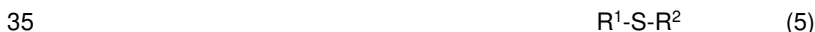


En las fórmulas (2) - (4), Ra y Rb tienen el significado mencionado anteriormente.

30 Ra preferiblemente significa un resto alifático  $C_7$  a  $C_{23}$ , más preferiblemente  $C_9$  a  $C_{21}$ , lo más preferiblemente  $C_{11}$  a  $C_{17}$ . En otra realización preferida, Ra es bien un grupo alquilo o alquenido, preferiblemente un grupo alquilo. En otra realización preferida, Ra es un grupo alquilo o alquenido que está ramificado.

Rb preferiblemente es un grupo alquilo o alquenido. Preferiblemente, Rb tiene de 1 a 5 átomos de carbono. Lo más preferido, Rb es metilo.

Si el agente sinérgico de azufre es un compuesto según la fórmula (5)



en una realización preferida  $R^1$  es H y  $R^2$  es un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, es decir, el agente

sinérgico de azufre es un tiol. R<sup>2</sup> también puede contener átomos de oxígeno o nitrógeno.

En otra realización preferida, R<sup>1</sup> es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y R<sup>2</sup> es alquilo con 2 a 26 átomos de carbono, es decir, el agente sinérgico de azufre es un tioéter. Tanto R<sup>1</sup> como R<sup>2</sup> también pueden contener átomos de oxígeno o nitrógeno.

5 En el caso donde R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> contiene un grupo ácido carboxílico, se pueden formar sales como sigue:

a) con Li, Na, K, Ag, Cu o NH<sub>4</sub> monovalentes, y aminas terciarias con grupos laterales alquilo, alquilenos o alcoxilalquilo, que también pueden ser cíclicos y pueden contener los heteroátomos O o N;

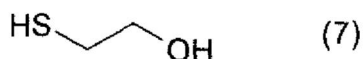
10 b) con contraiones bivalentes en donde el contraión se selecciona del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, Cu, Zn, Pb o Fe y aminas terciarias con grupos laterales alquilo, alquilenos o alcoxilalquilo, que también pueden ser cíclicos y pueden contener los heteroátomos O o N;

c) con contraiones trivalentes en donde el contraión se selecciona del grupo que consiste en Al, Bi o Fe.

En esta realización, la expresión alquilo significa alquilo con 1 a 20 átomos de carbono. Alquilenos significa alquilenos con 1 a 20 átomos de carbono. Alcoxi significa un grupo alcoxi con 1 a 100 grupos alcoxi, preferiblemente 1 a 100 grupos etoxi o propoxi. Los grupos alcoxi pueden ser etoxi puro, propoxi puro o mezclados.

15 Dichos compuestos son sales de ácido tioglicólico si uno de R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> es hidrógeno. El uso de sales de ácido tioglicólico es una realización preferida de la invención. Otro nombre para el ácido tioglicólico es ácido mercaptoacético.

En otra realización preferida el agente sinérgico de azufre es 2-mercaptoetanol, cuya estructura es:



Si el agente sinérgico de azufre es un tiosulfato, corresponde preferiblemente a un compuesto según la fórmula (8)



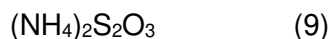
en donde

x = 2 e y = 1 y M = Li, Na, K, Ag, Cu o NH<sub>4</sub>;

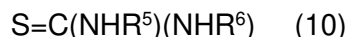
x = 1 e y = 1 y M = Mg, Ca, Sr, Cu, Zn, Pb o Fe;

x = 2 e y = 3 y M = Al, Bi o Fe.

25 En otra realización preferida más, se usa tiosulfato amónico, cuya estructura es:



En otra realización preferida el agente sinérgico de azufre es tiourea, cuya estructura es:



30 en donde R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son preferiblemente grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono que también pueden contener átomos de oxígeno o nitrógeno o estructuras aromáticas con 6 a 12 átomos de carbono.

Los agentes sinérgicos de azufre se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en ácido tioglicólico, tiosulfato de sodio, tiosulfato de amonio, tiosulfato de sodio, tiosulfato de potasio, tiourea, tioglicolato de sodio, tioglicolato de amonio, tiourea y derivados tales como 1,2-dietiltiourea, propiltiourea, 1,1-difeniltiourea, tiocarbanilida, 1,2-dibutiltiourea o 2-mercaptoetanol, 3-(metiltio)propanal, ácido tioacético, cisteamina, 1-mercapto-2-propanol, 2-metoxietano-tiol, 3-mercapto-1-propanol, 2,3-dimercapto-1-propanol, 1-tio-glicerol, ácido mercaptosuccínico, cisteína, N-carbomoi-L-cisteína, N-acetilcisteamina, 4-mercapto-1-butanol, 1-butanoditiol, 4-ciano-1-butanotiol, 2-metil-1-butanotiol, 2-etilhexanotiol, N-alquil y alquenilmetionina, tales como N-oleil-metionina y las correspondientes sales de ácido carboxílico (de base orgánica e inorgánica).

40 En otra realización preferida, se puede usar N-oleil-metionina y las correspondientes sales de amina como se describe en el documento EP-1979508, como agente sinérgico de azufre del grupo b1.

La composición para usar según esta invención es adecuada como inhibidor de la corrosión, en particular en plantas de extracción y procesamiento de petróleo que entran en contacto con agua salada.

En la composición para usar según esta invención, la relación del componente de glucamida a) al agente sinérgico de

azufre b) es de 100:1 a 1:30 preferiblemente de 30:1 a 1:1 en peso.

5 Puesto que los compuestos para usar según esta invención se preparan habitualmente como líquidos muy viscosos, preferiblemente se usan como una solución de concentración al 10 - 50% en peso, por ejemplo en agua, glicoles, éteres glicólicos, alcoholes y otros disolventes adecuados. Estas soluciones pueden, como una composición formulada en conjunto, comprender también otros ingredientes activos que inhiben la corrosión y también emulsionantes, agentes antiespumantes y otros aditivos habituales que mejoran las propiedades útiles del producto que se aplica.

La composición formulada en conjunto como se describe en el párrafo anterior después se dosifica en la corriente de petróleo crudo en una cantidad de 0.2 a 500 ppm, preferiblemente de 1 a 300 ppm, lo más preferiblemente de 30 a 300 ppm.

10 Una de las ventajas de la composición para usar según esta invención es que se proporciona al menos parcialmente una sustancia basada en productos renovables. Al añadirla a los fluidos producidos, es decir, emulsiones de aceite/agua durante la producción de petróleo, puede proporcionar una protección mejorada contra la corrosión de las tuberías de fondo de pozo, equipos de procesamiento, sistemas de tuberías y, finalmente, refinerías.

15 Otras ventajas de la composición para usar según esta invención es un rendimiento inhibitor de la corrosión superior, en particular a alta temperatura en salmueras de alta salinidad saturadas con gases corrosivos, p. ej. CO<sub>2</sub>.

La composición funciona bien con calor, presión, alta salinidad y alta dureza del agua. Es posible una temperatura de hasta 150°C También es posible una salinidad de hasta 300 000 ppm.

Los materiales de partida de los sistemas tensioactivos según las fórmulas (1) a (4) son económicos y renovables. Estos tensioactivos no son tóxicos, son biodegradables y reutilizables.

20 En la mayoría de los casos no es necesario usar disolventes orgánicos en las formulaciones que comprenden los compuestos (I) - (IV) y el agente sinérgico basado en azufre. Se usa agua como disolvente, lo cual es ventajoso desde el punto de vista económico y medioambiental. Otra ventaja única es que el tensioactivo descrito no absorbe/interacciona fácilmente con superficies minerales debido a su carácter de amida secundaria y la incapacidad para formar enlaces de hidrógeno NH intermoleculares, lo que reduce la pérdida de concentración de tensioactivo, por ejemplo, en un sistema reciclado.

25 Debe observarse que, como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el", "la" incluyen las referencias plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Si no se define nada más, se pretende que cualquier término y terminología científica usada en la presente memoria tengan los significados normalmente entendidos por los expertos en la técnica a la que pertenece esta invención.

30 El término "aproximadamente" como se usa en relación con un valor numérico a lo largo de la descripción y las reivindicaciones, indica un intervalo de precisión, común y aceptable para una persona experta en la técnica. Dicho intervalo es +/- 10%.

35 "Petróleo crudo" se usa en la presente memoria para indicar una mezcla de origen natural que consiste en una mezcla compleja de hidrocarburos de diferentes pesos moleculares y otros compuestos orgánicos que se encuentran típicamente en formaciones geológicas debajo de la superficie de la Tierra.

"Hidrocarburo" se usa en la presente memoria para indicar un compuesto orgánico que comprende hidrógeno y carbono.

"Gas dulce" se usa en la presente memoria para indicar un gas natural extraído que se encuentra que está exento de sulfuro de hidrógeno.

40 En las realizaciones, el tensioactivo comprende una amida secundaria de fórmulas (1) - (4). Las amidas secundarias, a diferencia de las amidas primarias, no pueden formar enlaces de hidrógeno intermoleculares, lo que asegura un potencial de interacciones intermoleculares negativo que da como resultado la formación de cristal líquido, gel o propiedades de baja solubilización, así como una fuerte interacción/adsorción con/sobre superficies metálicas de tuberías.

45 En una realización de todos los aspectos, los tensioactivos de glucamida descritos en la presente memoria son térmicamente estables hasta 150°C sin degradación alguna. En otras palabras, los tensioactivos de glucamida son potencialmente aplicables a temperaturas de proceso y de depósito de hasta 150°C, pero también depende de la salinidad y, en general, del agua producida y la química del petróleo.

50 La mayoría de los sistemas inhibidores de corrosión disponibles en el mercado para estas aplicaciones son sistemas tóxicos, de múltiples componentes que no toleran tanto la alta salinidad como a las altas temperaturas, o que se han formulados con componentes que solo proporcionan una funcionalidad limitada, cuando se comparan con las presentes realizaciones de alto rendimiento de la presente invención. Además, la solución de tratamiento disponible en el mercado tiene una eficacia de inhibición limitada, especialmente si la aceptabilidad ambiental es un requisito. Otro problema relacionado con los sistemas de la técnica anterior es que las cinéticas de la funcionalidad son lentas, el tiempo para lograr la máxima eficacia de inhibición puede tardar varias horas debido a interacciones entre los componentes de los

paquetes de inhibidores de corrosión de la técnica anterior y la propia salmuera dura a alta temperatura.

La composición para usar según esta invención se añade al sistema de aceite/agua o se inyecta en la aplicación para proporcionar protección contra la corrosión. El fluido de inyección puede contener adicionalmente otros ingredientes conocidos para los familiarizados con la técnica, que incluyen, pero no se restringen a ácidos, dispersantes, viscosificantes, agentes de lubricidad, inhibidores de incrustaciones, reductores de fricción, reticulantes, tensioactivos, ajustadores de pH depuradores, agentes de control de hierro, rompedores; esto es especialmente cierto si se usa cualquier agua producida (o agua reciclada) para realizar el tratamiento.

El empleo de las realizaciones de la presente invención mejora la anulación del aceite/agua para volverlo benigno y no corrosivo y dañino para la integridad de la metalurgia y el equipo que se usará para el tratamiento, permitiendo así una mejor gestión y control de la integridad y protección por inhibición de la corrosión. Otras aplicaciones de las realizaciones de la presente invención incluyen el tratamiento de agua para inyección en el fondo del pozo para soporte de presión, tratamiento de agua para uso en perforación y reperforación, alteración de la humectabilidad y limpieza de pozos.

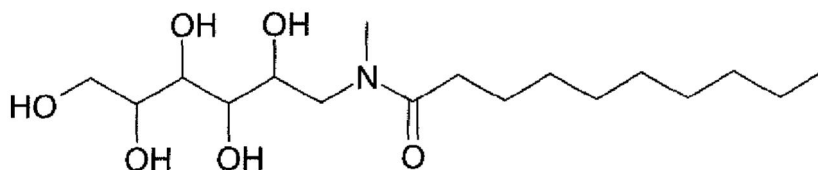
Otras características y usos de la presente invención y sus ventajas asociadas serán evidentes para un experto en la técnica al leer la descripción y los ejemplos.

### Ejemplos

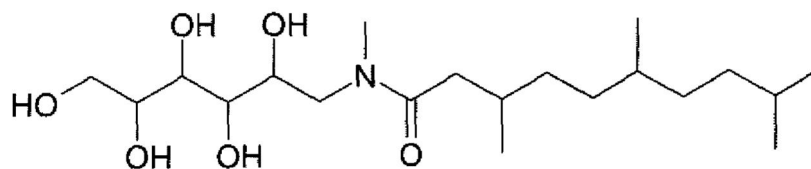
Si no se indica lo contrario, las referencias a % o ppm significan % en peso o ppm en peso a lo largo de esta memoria descriptiva.

Se han usado las siguientes abreviaturas de sustancias en esta sección:

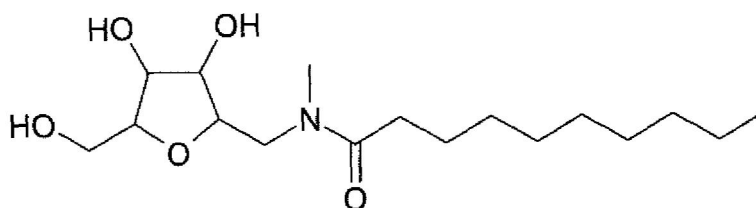
Las muestras y los resultados se resumen a continuación:



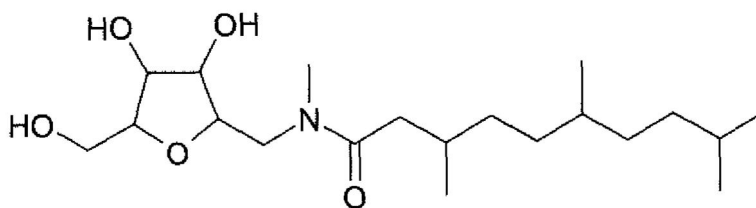
Glucamida nº 1: Capril-N-metilglucamida



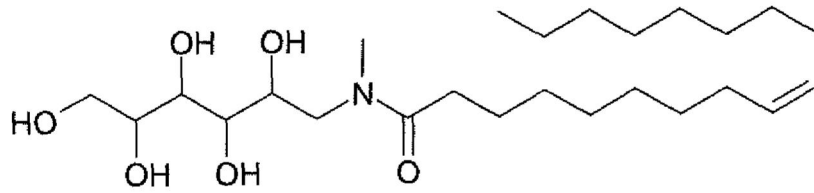
Glucamida nº 2: Isotridecil-N-metilglucamida



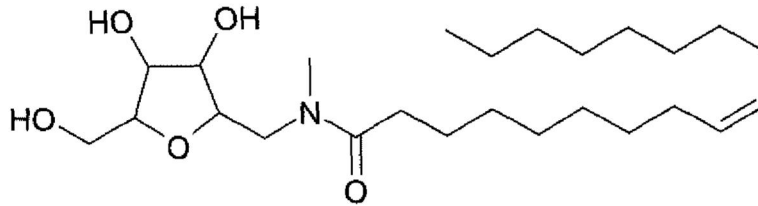
Glucamida nº 3: Capril-N-metilglucamida cíclica



Glucamida nº 4: Isotridecil-N-metilglucamida cíclica



Glucamida nº 5: Oleil-N-metilglucamida



Glucamida nº 6: Oleil-N-metilglucamida cíclica

5 Abreviaturas:

ATG: Tioglicolato de amonio (tiol) / b1

TG-TEA: Sal de tioglicolato con trietanolamina (tiol) / b1

MET: Mercaptoetanol (tiol) / b1

ATS: Tiosulfato de amonio (tiosulfato) / b2

10 OMet: N-oleil-metionina (tioéter) / b1

OMet-TEA: sal de N-oleil-metionina con trietanolamina (tioéter) / b1

TU: Tiourea / b3

AS: Sulfato de amonio

IAA: Ácido isoascórbico

15 TM: Material de ensayo/glucamida

Ref: Referencia (benzoato de sodio) en el ensayo de OCDE 306

mpy: milipulgada por año

1 mpy son 0.0254 mm por año

20 En primer lugar, los datos ambientales se determinaron de acuerdo con los ensayos de biodegradabilidad y toxicidad acuática de la OCDE 306 de las glucamidas y el resultado se indica en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1: Ensayo de biodegradación de aditivos y toxicidad acuática de OCDE 306 de la glucamida nº 1

Nº		Día [%]			
		7	14	21	28
1.1	Glucamida nº 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	Referencia	78	74	86	68

Nº	Toxicidad acuática	Ensayo	Resultado del intervalo de dosis [mg/l]	Resultado definitivo [mg/l]
1.7	Glucamida nº 1	72 h EC <sub>50</sub> Algas	335.40	165.24

Tabla 2: Ensayos de toxicidad acuática y cuerpos marinos de la glucamida nº 5

Nº		ThOD [mgO <sub>2</sub> /mg]	Tasa de adición [mg/botella]	Día [%]			
				7	14	21	28
2.1	Glucamida nº 5	2.056	4.864	23	33	37	42
2.2	TM+Ref	-	-	45	52	57	64
2.3	Referencia	1.60	12.00	66	77	81	83
Nº	Toxicidad acuática	Ensayo		Resultado del intervalo de dosis [mg/l]	Resultado definitivo [mg/l]		
2.4	Glucamida nº 5	72 h EC <sub>50</sub> Algas		6.199	4.55		

5 El ensayo de OCDE 306 se describe en la versión de abril de 2005 de la guía de la OCDE para ensayos de sustancias químicas. Los resultados muestran claramente los resultados positivos para la biodegradación y toxicidad de las glucamidas y los agentes sinérgicos de azufre descritos en esta solicitud. No se llevó a cabo un ensayo de ATG ya que este es una sal inorgánica.

10 Con el fin de evaluar la eficacia de inhibición de la corrosión de las formulaciones, se usaron dos métodos de ensayo diferentes: ensayos de electrodo de cilindro rotatorio (RCE) y ensayos de pérdida de peso en autoclave a alta presión y alta temperatura (HPHT). Para todos los ensayos, se usó la siguiente composición de salmuera estándar (como se indica en la tabla 3):

Tabla 3: Composición de salmuera sintética para ensayos de corrosión

Especie iónica	Concentración iónica [mg/l]
Sodio (Na <sup>+</sup> )	914.87
Potasio (K <sup>+</sup> )	32.93
Magnesio (Mg <sup>2+</sup> )	110.24
Calcio (Ca <sup>2+</sup> )	34.68
Estroncio (Sr <sup>2+</sup> )	1.15
Cloruro (Cl <sup>-</sup> )	1644.95
Bicarbonato (HCO <sup>3-</sup> )	12.11
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	229.58

Se usó una composición de gas de 100% de CO<sub>2</sub> durante los ensayos.

15 La metalurgia de las probetas ensayadas era acero al carbono C1018 para ensayos de RCE y ensayos en autoclave HPHT. Las probetas se pulieron mecánicamente usando papel de carburo de silicio (SiC) de grano 320, papel de SiC de grano 400, después papel de SiC de grano 600 y se enjuagaron con agua y después con acetona antes del ensayo.

20 Los ensayos de electrodo de cilindro rotatorio (RCE) se llevaron a cabo en calderas de reacción de vidrio Pyrex™ que se calentaron a 65.5°C (150°F). La solución de ensayo estaba compuesta por 900 ml de salmuera. La velocidad de rotación del electrodo se fijó en 2000 RPM, lo que generaba un esfuerzo de cizalla en la pared de 7.0 Pa. Las mediciones de resistencia a la polarización lineal (LPR) se hicieron con un sistema de medición electroquímica Gamry. El electrodo de trabajo estaba hecho de un cilindro de acero al carbono 1018 (CS) con una superficie de 3,16 cm<sup>2</sup>. Se usó un electrodo de Hastelloy C276 como pseudo-electrodo de referencia y se usó una varilla de titanio como contraelectrodo. Los inhibidores de corrosión se añadieron basándose en el volumen de salmuera después de vigilar la velocidad de corrosión de la línea base durante aproximadamente 1.5 horas. La velocidad de corrosión de la línea base corresponde al valor de corrosión del blanco. Una vez finalizados los ensayos, los electrodos se limpiaron en un baño de ácido inhibido según la norma ASTM G1 C.3.5 y se pesaron hasta 0.1 mg.

30 Se usaron ensayos en autoclave de jaula rotatoria (RCA) de alta presión y alta temperatura (HPHT) para simular condiciones más realistas y extremas con el fin de evaluar la corrosividad del sistema, así como el rendimiento del inhibidor. La solución de ensayo consistía en 800 ml de salmuera. La salmuera se desoxigenó usando dióxido de carbono gaseoso al 100% antes de la presurización final en los autoclaves. Se usaron en cada autoclave tres probetas de corrosión de pérdida de peso fijadas en una jaula aislada de PEEK (poliéter éter cetona). Las velocidades de corrosión generales se calcularon midiendo la pérdida de peso de acuerdo con la norma ASTM G170 (y los estándares asociados mencionados en la misma). Las condiciones de ensayo eran constantes en todos los ejemplos con una temperatura de 66°C y 149°C a una presión constante de 3.45 MPa (34.5 bar); los inhibidores se dosificaron en una variedad de tasas de dosis en el intervalo de 150 a 300 ppm (basado en cada componente inhibidor) y los ensayos se

realizaron durante 3 a 6 días.

Se analizó en las superficies de los electrodos y las probetas después de cada ensayo el potencial de picadura usando un microscopio metalúrgico de alta potencia. El microscopio de luz reflejada era capaz de analizar muestras con hasta 1000 aumentos. El microscopio estaba montado con una cámara e incluía campo claro, campo oscuro y modos de controles de interfaz diferencial (DIC).

5

Tabla 4: Ensayo de corrosión (RCE)

Nº	Tipo de ejemplo	Derivado de azúcar [ppm]	Derivado basado en azufre [ppm]	Velocidad de corrosión [mm/año (mpy)]			Protección [%]	
				2 h línea base	2 h después de dosis de IC	Final 3 h	2 h después de dosis de IC	Final 3 h
4.1	Comparativo 1	Glucamida nº 1 (12)	Ninguno	4.02 (158.4)	1.12 (44.2)	0.29 (11.6)	72.1	92.7
4.2	Comparativo 2	Glucamida nº 2 (12)	Ninguno	4.21 (165.7)	0.88 (34.6)	0.26 (10.2)	79.1	93.8
4.3	Comparativo 3	Glucamida nº 3 (12)	Ninguno	4.27 (168.2)	1.14 (44.8)	0.28 (10.9)	73.4	93.5
4.4	Comparativo 4	Glucamida nº 4 (12)	Ninguno	4.40 (173.4)	1.06 (41.6)	0.25 (9.8)	76.0	94.3
4.5	Comparativo 5	Glucamida nº 5 (12)	Ninguno	4.04 (159.1)	0.98 (38.6)	0.24 (9.6)	75.7	94.0
4.6	Comparativo 6	Glucamida nº 6 (12)	Ninguno	4.62 (181.7)	1.08 (42.4)	0.27 (10.6)	76.7	94.2
4.7	Comparativo 7	Ninguno	ATG (12)	4.28 (168.6)	1.21 (47.6)	0.37 (14.5)	71.8	91.4
4.8	Comparativo 8	Ninguno	MET (12)	4.53 (178.3)	1.16 (45.6)	0.39 (15.4)	74.4	91.4
4.9	Comparativo 9	Ninguno	ATS (12)	4.03 (158.5)	0.98 (38.7)	0.35 (13.9)	75.6	91.2
4.10	Comparativo 10	Ninguno	OMet (12)	4.49 (176.9)	1.01 (39.6)	0.33 (12.9)	77.6	92.7
4.11	Comparativo 11	Ninguno	TU (12)	4.02 (158.1)	0.98 (38.5)	0.28 (10.9)	75.6	93.1
4.12	Comparativo 12	Acetato de imidazolina - 12 ppm Producto comercial A	Ninguno	4.38 (172.6)	1.84 (72.3)	0.55 (21.6)	58.1	87.5
4.13	Invención 1	Glucamida nº 1 (10)	ATG (2)	4.27 (168.2)	0.83 (32.6)	0.14 (5.4)	80.6	96.2
4.14	Invención 2	Glucamida nº 1 (11)	ATG (1)	4.49 (176.8)	0.78 (30.9)	0.14 (5.5)	82.5	96.9
4.15	Invención 3	Glucamida nº 1 (10)	MET (2)	4.64 (182.6)	0.93 (36.6)	0.11 (4.3)	80.0	97.6
4.16	Invención 4	Glucamida nº 1 (10)	ATS (2)	3.99 (156.9)	0.73 (28.6)	0.09 (3.4)	81.8	97.8
4.17	Comparativo 13	IAA (10)	ATS (2)	4.47 (176.1)	1.55 (60.9)	0.45 (17.6)	65.4	90.0
4.18	Comparativo 14	Glucamida nº 1 (10)	AS (2)	4.21 (165.9)	1.29 (50.6)	0.40 (15.9)	69.5	90.4
4.19	Invención 5	Glucamida nº 1 (10)	OMET (2)	4.68 (184.3)	0.97 (38.1)	0.14 (5.7)	79.3	96.9
	Invención 6	Glucamida nº 1 (10)	OMET (1), ATG (1)	4.48 (176.5)	0.83 (32.6)	0.12 (4.8)	81.5	97.3
4.21	Invención 7	Glucamida nº 1 (10)	TG-TEA (2)	3.98 (156.8)	0.76 (30.0)	0.08 (3.2)	80.9	98.0
4.22	Invención 8	Glucamida nº 1 (10)	OMET-TEA (2)	4.23 (166.7)	0.74 (29.1)	0.10 (4.0)	82.5	97.6
4.23	Invención 9	Glucamida nº 1 (10)	TU (2)	4.54 (178.7)	0.74 (29.3)	0.13 (5.0)	83.6	97.2

## ES 2 842 600 T3

Los resultados de RCA HPHT se presentan en la Tabla 5 en la que se hace una comparación para las siguientes condiciones:

1. 66°C, 3.45 MPa (34.5 bar), 700 rpm, 3 días
2. 149°C, 2.76 MPa (27.6 bar), 700 rpm, 5 días

5

Tabla 5: Resultados de los ensayos de RCA HPHT a 66°C y 149°C

Nº	Producto	Glucamida (cantidad en ppm)	Agente sinérgico de azufre (cantidad en ppm)	Velocidad de corrosión media [mm/año (mpy)] A 66°C	Velocidad de corrosión media [mm/año (mpy)] A 149°C
5.1	Blanco			8.163 (321.37)	11.045 (434.85)
5.2	Comparativo 1	Glucamida nº 1 (150)	Ninguno	0.159 (6.25)	1.064 (41.9)
5.3	Comparativo 2	Glucamida nº 2 (150)	Ninguno	0.107 (4.23)	0.906 (35.66)
5.4	Comparativo 3	Glucamida nº 3 (150)	Ninguno	0.122 (4.81)	0.917 (36.10)
5.5	Comparativo 4	Glucamida nº 4 (150)	Ninguno	0.092 (3.62)	0.755 (29.73)
5.6	Comparativo 5	Glucamida nº 5 (150)	Ninguno	0.098 (3.87)	0.832 (32.76)
5.7	Comparativo 6	Glucamida nº 6 (150)	Ninguno	0.100 (3.92)	0.909 (35.79)
5.8	Comparativo 7	Ninguno	ATG (150)	0.161 (6.32)	1.031 (40.61)
5.9	Comparativo 8	Ninguno	MET (150)	0.132 (5.21)	0.968 (38.12)
5.10	Comparativo 9	Ninguno	ATS (150)	0.124 (4.89)	0.886 (34.87)
5.11	Comparativo 10	Ninguno	OMet (150)	0.200 (7.89)	1.129 (44.45)
5.12	Comparativo 11	Ninguno	TU (150)	0.153 (6.02)	1.069 (42.09)
5.13	Comparativo 12	Acetato de imidazolina - 12 ppm Producto comercial A	Ninguno	0.285 (11.24)	1.935 (76.20)
5.14	Invencción 1	Glucamida nº 1 (75)	ATG (75)	0.070 (2.74)	0.528 (20.8)
5.15	Invencción 2	Glucamida nº 1 (120)	ATG (30)	0.048 (1.89)	0.551 (21.7)
5.16	Invencción 3	Glucamida nº 1 (75)	MET (75)	0.057 (2.24)	0.579 (22.8)
5.17	Invencción 4	Glucamida nº 1 (75)	ATS (75)	0.067 (2.65)	0.612 (24.1)
5.18	Comparativo 13	IM (75)	ATS (75)	0.191 (7.53)	1.176 (46.3)
5.19	Comparativo 14	Glucamida nº 1 (75)	AS (75)	0.172 (6.79)	1.148 (45.2)
5.20	Invencción 5	Glucamida nº 1 (75)	OMET (75)	0.065 (2.55)	0.582 (22.9)
5.21	Invencción 6	Glucamida nº 1 (100)	OMET (20), ATG (30)	0.059 (2.31)	0.635 (25.0)
5.22	Invencción 7	Glucamida nº 1 (75)	TG-TEA 75)	0.052 (2.03)	0.676 (26.6)
5.23	Invencción 8	Glucamida nº 1 (75)	OMET-TEA (75)	0.054 (2.11)	0.599 (23.6)
5.24	Invencción 9	Glucamida nº 1 (75)	TU (75)	0.061 (2.41)	0.556 (21.9)

10

Los ejemplos comparativos 1 a 6 muestran los resultados de las diferentes glucamidas 1 a 6, que ya muestran resultados prometedores como se describe en el documento DE-102014003367. Los ejemplos comparativos 7 a 11 muestran los resultados para los materiales basados en azufre solamente. Como comparación con las glucamidas solamente, el ejemplo comparativo 12 muestra los resultados obtenidos cuando se usa acetato de imidazol como muestra de referencia, el cual muestra resultados mucho peores. Los ejemplos de la invención 1-9 describen el uso de un tiol, tioéter, ácido tioacético (como sal inorgánica u orgánica), N-oleil-metionina (ácido libre o sal orgánica), tiourea o tiosulfato, que muestran un aumento notable en el rendimiento frente a las glucamidas o materiales basados en azufre solamente y un efecto sinérgico cuando se usan estos derivados basados en azufre, o combinaciones de los mismos. El ejemplo comparativo 13 muestra el efecto de sustitución de la glucamida por el ácido isoascórbico análogo al descrito en los documentos US-4784778 y US-4784779 y muestra el efecto beneficioso de la glucamida. El uso de un sulfato como se describe en el ejemplo comparativo 14 (del documento DE-102014003367) muestra que un sulfato normal no ayuda en la inhibición de la corrosión.

15

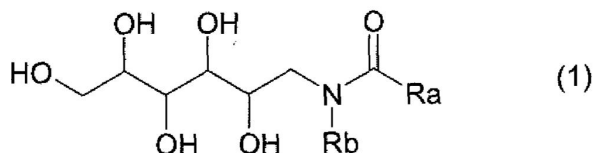
Sorprendentemente, se encontró que el uso de la combinación de una glucamida y al menos un agente sinérgico basado en azufre mostraba los mejores efectos en la inhibición de la corrosión.

20

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición que comprende

a) al menos un compuesto según la fórmula (1)



5 en donde

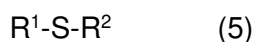
Ra es un grupo hidrocarbonado alifático C<sub>5</sub> a C<sub>29</sub> lineal, ramificado, saturado o insaturado,

Rb es un grupo hidrocarbonado alifático C<sub>1</sub> a C<sub>23</sub> lineal, ramificado, saturado o insaturado,

o un compuesto que se puede obtener a partir de la fórmula 1 por eliminación de un mol de agua del grupo polihidroxi, formando así un éter cíclico, y

10 b) al menos un agente sinérgico de azufre seleccionado del grupo que consiste en

b1) un compuesto según la fórmula (5)



en donde

15 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>, alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>18</sub> o un grupo alquilo aromático C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, y en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden contener átomos de oxígeno o nitrógeno, o pueden estar sustituidos con un grupo ácido carboxílico o un grupo amida, con la condición de que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no sean ambos hidrógeno,

b2) una sal de tiosulfato de metal o amonio, y

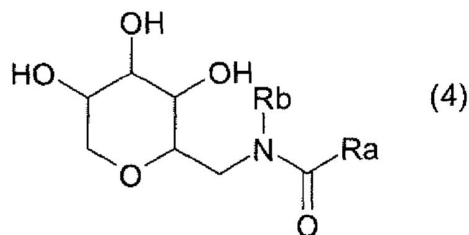
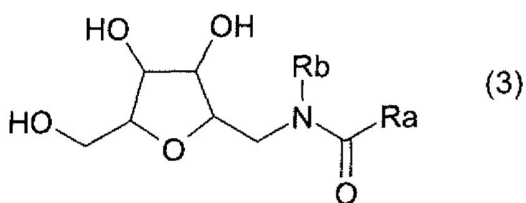
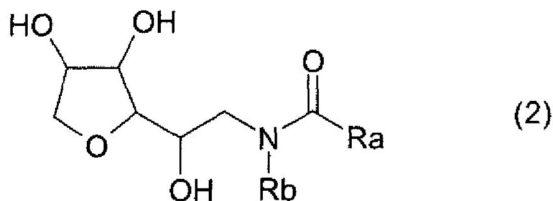
b3) un compuesto según la fórmula (6)



20 en donde

R<sup>5</sup> y/o R<sup>6</sup> son H, grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, arilo C<sub>5</sub> a C<sub>9</sub> o mezclas de los mismos, como un inhibidor de la corrosión para equipos metálicos de campos de petróleo.

2. El uso según la reivindicación 1, en donde el componente a) se obtiene a partir del compuesto de fórmula 1 por eliminación de un mol de agua de su cadena de polihidroxi, y es un compuesto según las fórmulas (2) a (4)



en donde

Ra es un grupo hidrocarbonado alifático C<sub>5</sub> a C<sub>29</sub> lineal, ramificado, saturado o insaturado,

Rb es un grupo hidrocarbonado alifático C<sub>1</sub> a C<sub>23</sub> lineal, ramificado, saturado o insaturado.

3. Uso según la reivindicación 1 y/o 2, en el que Ra es un grupo alquilo o alquenilo con 7 a 21 átomos de carbono.

5 4. Uso según una o más de las reivindicaciones 1-3, en el que Rb es metilo.

5. Uso según una o más de las reivindicaciones 1-4, en el que el agente sinérgico de azufre se representa por la fórmula R<sup>1</sup>-S-R<sup>2</sup> en donde R<sup>1</sup> es hidrógeno, y R<sup>2</sup> es un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono que puede contener átomos de oxígeno o nitrógeno.

10 6. Uso según una o más de las reivindicaciones 1-4, en el que el agente sinérgico de azufre se representa por la fórmula R<sup>1</sup>-S-R<sup>2</sup> en donde

R<sup>1</sup> es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, que puede contener átomos de oxígeno o nitrógeno y

R<sup>2</sup> es un grupo alquilo que tiene de 2 a 26 átomos de carbono, que puede contener átomos de oxígeno o nitrógeno

7. Uso según una o más de las reivindicaciones 5 y 6, en donde uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> comprende un grupo ácido carboxílico.

15 8. Uso según la reivindicación 7, en el que el agente sinérgico de azufre se representa por la fórmula M(HSCH<sub>2</sub>COO)<sub>x</sub> en donde

a) x=1 y M se selecciona del grupo que consiste en Li, Na, K, Ag, Cu o NH<sub>4</sub>, y aminas terciarias con grupos laterales alquilo, alquilenilo o alcoxilalquilo, que también pueden ser cíclicos y pueden contener los heteroátomos O o N;

20 b) x=2 y M se selecciona del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, Cu, Zn, Pb o Fe y aminas terciarias con grupos laterales alquilo, alquilenilo o alcoxilalquilo, que también pueden ser cíclicos y pueden contener los heteroátomos O o N;

c) x=3 y M se selecciona del grupo que consiste en Al, Bi o Fe.

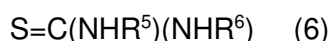
9. Uso según una o más de las reivindicaciones 1-4, en el que el agente sinérgico de azufre se representa por la fórmula M<sub>x</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub> en donde

x = 2 e y = 1 y M = Li, Na, K, Ag, Cu o NH<sub>4</sub>; o

25 x = 1 e y = 1 y M = Mg, Ca, Sr, Cu, Zn, Pb o Fe; o

x = 2 e y = 3 y M = Al, Bi o Fe.

10. Uso según una o más de las reivindicaciones 1-4, en el que el agente sinérgico de azufre es una tiourea, representada por la fórmula



30 en donde

R<sup>5</sup> y/o R<sup>6</sup> son H, grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> o arilo C<sub>5</sub> a C<sub>9</sub> o mezclas de los mismos.

11. Uso según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la concentración del componente a) es de 0.1 a 30 ppm.

12. Uso según una o más de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la concentración del componente b) es de 0.1 a 10 ppm.

35 13. Uso según una o más de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la relación del componente de glucamida a) al agente sinérgico de azufre b) es de 100:1 a 1:30, preferiblemente de 30:1 a 1:1 en peso.

14. Uso según las reivindicaciones 1 a 13, en donde la concentración de la composición según las reivindicaciones 1 a 13 es de 0.2 a 40 ppm en peso.

40 15. Procedimiento para prevenir la corrosión en un equipo metálico de campo de petróleo, que comprende la etapa de añadir una composición según una o más de las reivindicaciones 1 a 13, a un fluido producido de un pozo de petróleo o gas, estando el fluido en contacto con el equipo metálico del campo de petróleo.