

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 5 月 22 日 (22.05.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/102481 A1

- (51) 国际专利分类号:
C02F 5/14 (2023.01) *C09K 8/528* (2006.01)
C09K 8/524 (2006.01) *C09K 8/52* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/140284
- (22) 国际申请日: 2023 年 12 月 20 日 (20.12.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202311508728.0 2023 年 11 月 13 日 (13.11.2023) CN
- (71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司
(**PETROCHINA COMPANY LIMITED**) [CN/CN]; 中
国北京市东城区东直门北大街 9 号 100007 (CN)。
- (72) 发明人: 曹立虎 (**CAO, Lihu**); 中国北京市东城区
东直门北大街 9 号 100007 (CN)。吴红军 (**WU,**

Hongjun); 中国北京市东城区东直门北大街 9 号
100007 (CN)。何新兴 (**HE, Xinxing**); 中国北京市
东城区东直门北大街 9 号 100007 (CN)。潘昭才
(**PAN, Zhaocai**); 中国北京市东城区东直门北大街
9 号 100007 (CN)。刘洪涛 (**LIU, Hongtao**); 中国北
京市东城区东直门北大街 9 号 100007 (CN)。高
文祥 (**GAO, Wenxiang**); 中国北京市东城区东直门
北大街 9 号 100007 (CN)。黄锟 (**HUANG, Kun**); 中
国北京市东城区东直门北大街 9 号 100007 (CN)。
范磊 (**FAN, Lei**); 中国北京市东城区东直门北大
街 9 号 100007 (CN)。孙涛 (**SUN, Tao**); 中国北京
市东城区东直门北大街 9 号 100007 (CN)。杨
化龙 (**YANG, Hualong**); 中国北京市东城区东直门
北大街 9 号 100007 (CN)。孙晓飞 (**SUN, Xiaofei**);
中国北京市东城区东直门北大街 9 号 100007
(CN)。刘国华 (**LIU, Guohua**); 中国北京市东城区
东直门北大街 9 号 100007 (CN)。赵鹏 (**ZHAO,**

(54) **Title:** DESCALING COMPOSITION, DESCALING AGENT, PREPARATION METHOD AND USE

(54) 发明名称: 除垢组合物、除垢剂及制备方法和应用

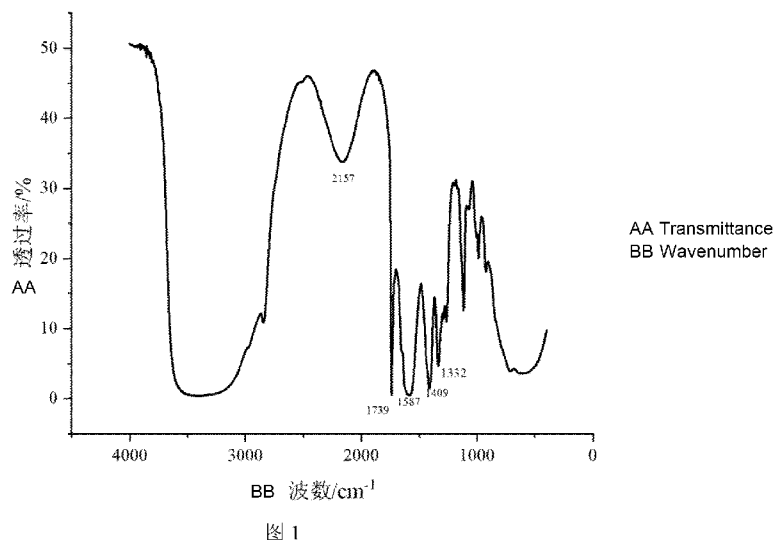


图 1

(57) **Abstract:** A descaling composition, comprising: a polyamino polyacid chelating agent, a synergist, a chelating catalyst, a chelating stabilizer, a permeation dispersing agent, a pH regulator and a solvent, wherein the pH value of the descaling composition is 7-8; and the polyamino polyacid chelating agent has a structure as represented by formula I: in formula I, R₁ is a dialkyl amino, an alkyl amino, an amino, a hydroxyl, an alkoxy, an amido, an acyloxy, a carboxyl methyl or a carboxyl. The polyamino polyacid chelating agent used in the descaling composition contains a plurality of aminos, carboxyls and hydroxyls, and an electron-donating group R₁, such that the descaling composition is more easily combined with a metal ion to form a stable chelate, and the temperature resistance of the descaling composition is enhanced; in addition, a neutral descaling agent prepared from the descaling composition has the characteristics of a good scale dissolving effect, low corrosivity, good

Peng); 中国北京市东城区东直门北大街9号100007 (CN)。张宝(ZHANG, Bao); 中国北京市东城区东直门北大街9号100007 (CN)。

(74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司(RUNPING & PARTNERS); 中国北京市海淀区北四环西路9号银谷大厦515室100190 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

temperature resistance, etc., and can effectively solve the problem of blockage of inorganic indissoluble scale of a high-temperature and high-pressure gas well.

(57) 摘要: 一种除垢组合物, 其包括: 多氨基多酸螯合剂、增效剂、螯合催化剂、螯合稳定剂、渗透分散剂、pH调节剂和溶剂; 其中, 所述除垢组合物的pH值为7~8; 所述多氨基多酸螯合剂具有式I所示结构: 式I中, R₁为二烷基氨基、烷基氨基、氨基、羟基、烷氧基、酰胺基、酰氧基、羧基甲基或羧基。该除垢组合物采用的多氨基多酸螯合剂中含有多个氨基、羧基、羟基以及给电子基团R₁, 使其更容易与金属离子结合形成稳定的螯合物, 并增强其耐温性能; 且由其制得的中性除垢剂, 具有溶垢效果好、腐蚀性低和耐温性能优异等特点, 能够有效解决高温高压气井的无机难溶垢的堵塞问题。

除垢组合物、除垢剂及制备方法和应用

相关申请的交叉引用

本申请要求 2023 年 11 月 13 日提交的中国专利申请 202311508728.0 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及采油气工程技术领域，具体涉及除垢组合物、除垢剂及制备方法和应用。

背景技术

气井无机垢堵塞是普遍问题，国外沙特 Khuff、阿根廷 Centenario、挪威 Vega 等气田以及国内克深、迪那、安岳、元坝、大牛地、榆林等气田均存在垢堵情况，严重影响气田产能释放和井筒完整性。据统计，2017 年以来克深、迪那气田 56%的气井发生垢堵，影响产能超 4000 万方/天；安岳气田高磨台缘带 48%的气井存在垢堵，影响产能 448 万方/天；元坝气田发生 8 口井/18 井次垢堵问题，占比 22%，其中 1 口井完全堵死；大牛地气田 42%的气井管柱结垢。同时，储层温度越高，地层水中结垢离子浓度越大，结垢趋势越大，超深气井一般地层温度和结垢离子浓度均较高，国内塔里木盆地克深、迪那，四川盆地元坝、普光等超深气田结垢问题相对更为严重。

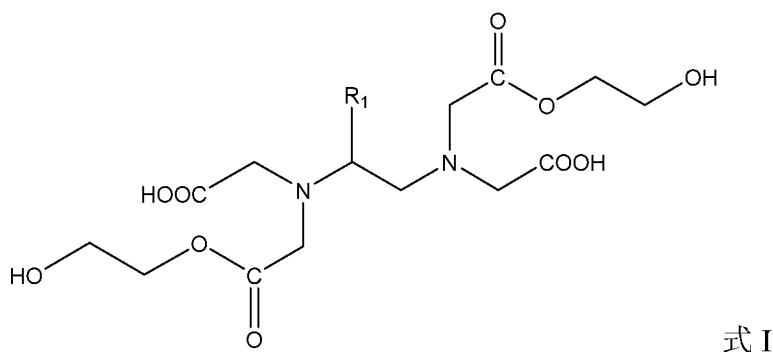
相比连续油管疏通、水射流等物理解堵技术，化学除垢解堵具有作业时间短、解除近井储层堵塞等优点，已成为气井除垢解堵最常用的手段，其中解堵液体系是技术的关键。传统多利用酸液除垢解堵，具有溶垢率高的优点，但是对于硫酸钙、硫酸钡、硫酸锶等垢，其溶解性较差，同时酸液容易对金属管线产生腐蚀，影响油气田生产管线的安全正常运行以及油气井的正常作业。非酸性解堵液基于螯合除垢原理，利用螯合剂分子中配位基团和与垢物 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等阳离子形成配位键，将垢块“转化”为更稳定、易溶于水的配合物。螯合除垢具有极低腐蚀和除垢类型多两大优点，是酸液的理想替代品。但非酸性解堵液也存在溶垢率低等不足，并且目前市售的多数非酸性解堵液均具有较高的 pH 值，在使用过程中

可能会加快产层附近高矿化度下水质的结垢，影响其作用效果。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术存在的高温油气井垢堵的问题，提供除垢组合物、除垢剂及制备方法和应用，该除垢剂为中性除垢剂，具有耐高温、溶垢性能强和腐蚀性低的特点，可用于高温油气井除垢。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供一种除垢组合物，所述除垢组合物包括：多氨基多酸螯合剂、增效剂、螯合催化剂、螯合稳定剂、渗透分散剂、pH 调节剂和溶剂；其中，所述除垢组合物的 pH 值为 7~8；所述多氨基多酸螯合剂具有式 I 所示结构：



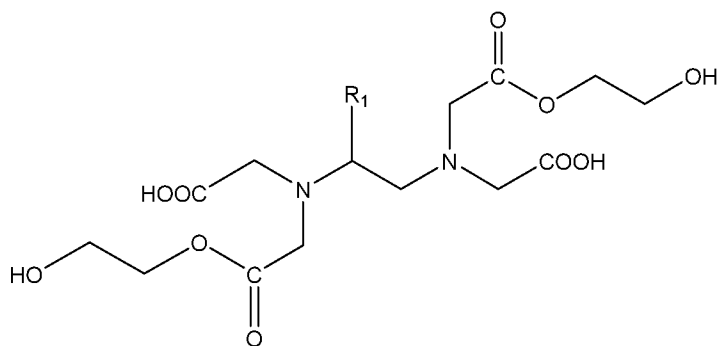
式 I 中， R_1 为二烷基氨基、烷基氨基、氨基、羟基、烷氧基、酰胺基、酰氧基、羧基甲基或羧基。

本发明第二方面提供一种除垢剂的制备方法，所述制备方法包括：

在搅拌条件下，将多氨基多酸螯合剂、增效剂、螯合催化剂和螯合稳定剂与水进行第一混合，得到第一混合物；

在所述第一混合物中加入 pH 调节剂，在 50~70℃ 下将 pH 值控制在 7~8，然后加入渗透分散剂，进行第二混合，得到中性除垢剂；

其中，所述除垢组合物的 pH 值为 7~8；所述多氨基多酸螯合剂具有式 I 所示结构：



式 I

式 I 中， R_1 为二烷基氨基、烷基氨基、氨基、羟基、烷氧基、酰胺基、酰氧基、羧基甲基或羧基。

本发明第三方面提供由前述第二方面所述的制备方法制得的除垢剂。

本发明第四方面提供前述第一方面所述的除垢组合物或前述第三方面所述的除垢剂在油气井中的应用。

通过上述技术方案，本发明所取得的有益技术效果如下：

1) 本发明除垢组合物采用的多氨基多酸螯合剂中含有多个氨基、羧基、羟基以及给电子基团 R_1 ，使其具备较强的给电子能力，并通过对羧基的接枝改性来延长碳链，改善分子的表面活性，使其更容易与金属离子结合形成稳定的螯合物，并增强其耐温性能；由本发明除垢组合物制得的除垢剂为中性除垢剂，具有低腐蚀性。

2) 本发明的除垢剂具有溶垢效果好（对碳酸钙、硫酸钙和硫酸钡的溶垢率都较大）、腐蚀性低、耐温性能优异、适用范围广、无毒环保等特点，并与地层水具有很好的配伍性，不会对地层及管道造成伤害，能够有效解决高温高压气井的无机难溶垢的堵塞问题。

附图说明

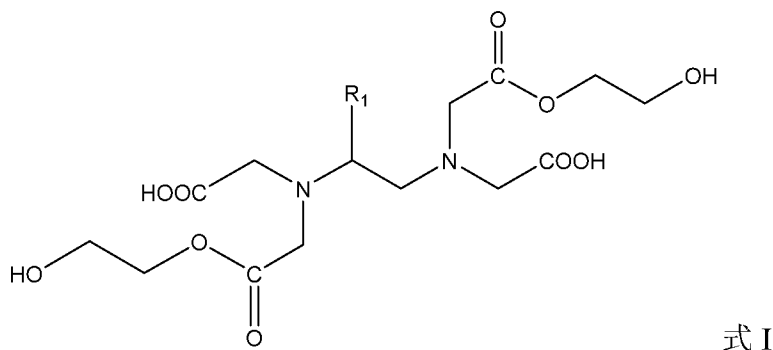
图 1 是本发明制备例 1 制得的复合固态电解质的红外光谱图。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以

彼此组合而得到一个或多个新的数值范围, 这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明第一方面提供一种除垢组合物, 所述除垢组合物包括: 多氨基多酸螯合剂、增效剂、螯合催化剂、螯合稳定剂、渗透分散剂、pH 调节剂和溶剂; 其中, 所述除垢组合物的 pH 值为 7~8; 所述多氨基多酸螯合剂具有式 I 所示结构:



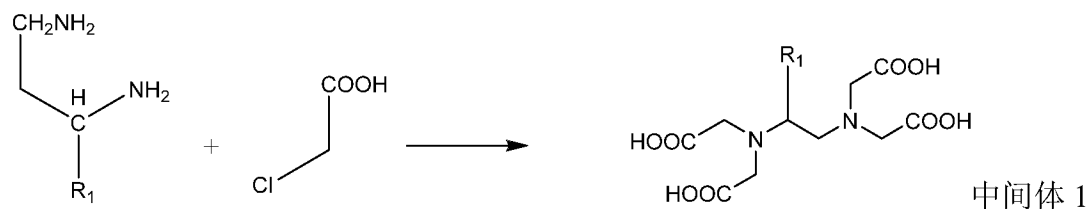
式 I 中, R_1 为二烷基氨基 ($-NR_2$)、烷基氨基 ($-NHR$)、氨基 ($-NH_2$)、羟基 ($-OH$)、烷氧基 ($-OR$)、酰胺基 ($-NHCOR$)、酰氧基 ($-OCOR$)、羧基甲基 ($-CH_2COOH$) 或羧基 ($-COOH$)。

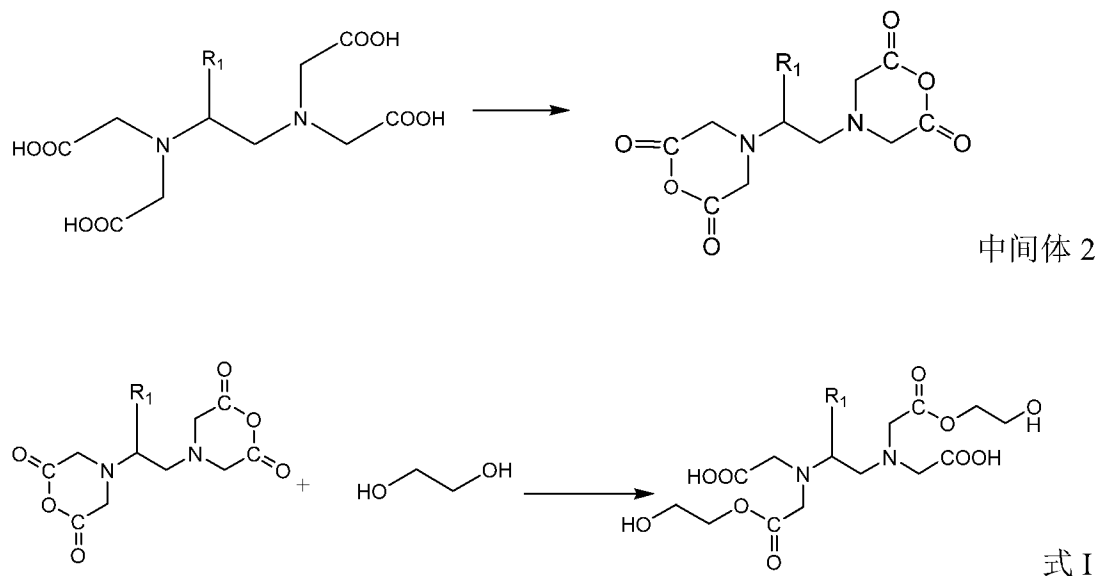
在本发明中, R 优选选自 C_1 - C_{10} 的直链或支链烷基。

在本发明中, 多氨基多酸螯合剂中含有多个氨基、羧基、羟基以及给电子基团 R_1 , 使其具备较强的给电子能力, 并通过对羧基的接枝改性来延长碳链, 改善分子的表面活性, 使其更容易与金属离子结合形成稳定的螯合物, 并增强其耐温性能。

本发明的除垢组合物通过各组分之间的协同作用, 实现高温 ($120\sim 180^\circ\text{C}$) 油气井的高效除垢, 且控制本发明的除垢组合物为中性, 使其具有低腐蚀性。

在本发明的一些实施方式中, 多氨基羧酸螯合剂的合成路线如下:





本发明提供了一种多氨基羧酸螯合剂的制备方法，具体包括如下步骤：

S1、中间体 1 的制备：

S11、将原料 1 与 30%氢氧化钠水溶液按照质量比 1:0.9~1.1 加入到三口烧瓶中；

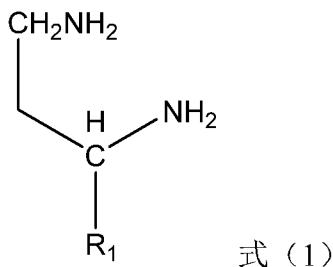
S12、用去离子水配制质量浓度为 50%的氯乙酸水溶液（氯乙酸与原料 1 物质的量比为 1: 0.9~1.1），装入恒压滴液漏斗中备用；

S13、将氢氧化钠水溶液装入另一恒压滴液漏斗中备用，升高反应温度值 80~90℃，同时滴加 S11 和 S12 中得到的溶液，保持体系温度在 80~90℃，保持 pH 在 10~11，滴加完毕抽真空抽出水继续反应 2h，加盐酸调 pH 至 1 左右，过滤得到中间体 1；

S2、将步骤 S1 得到的中间体 1 与乙酐、干燥的吡啶混合后在 60~70℃下反应 5~6h 得到中间体 2；

S3、将步骤 S2 得到的中间体 2 与乙二醇按照物质的量比为 1:2~2.1 加入到圆底烧瓶中，加入 DMF 作为溶剂，水浴加热至 60~70℃，开启搅拌，并加入占反应总量为 0.1~1.2%的对甲苯磺酸作为催化剂，反应 5~6h 后，得到具有式 I 所示结构的多氨基羧酸螯合剂。

本发明中，原料 1 选自具有式（1）所示结构：



式 (1) 中, R_1 为二烷基氨基 ($-\text{NR}_2$)、烷基氨基 ($-\text{NHR}$)、氨基 ($-\text{NH}_2$)、羟基 ($-\text{OH}$)、烷氧基 ($-\text{OR}$)、酰胺基 ($-\text{NHCOR}$)、酰氧基 ($-\text{OCOR}$)、羧基甲基 ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) 或羧基 ($-\text{COOH}$)。

在本发明的一些实施方式中, 按重量份计, 所述除垢组合物包括: 多氨基羧酸螯合剂 10~15 份, 增效剂 1~2 份, 螯合催化剂 0.5~1 份, 螯合稳定剂 0.5~1 份, 渗透分散剂 0.5~1 份, pH 调节剂 5~10 份和溶剂 70~82.5 份。

本发明中, 溶剂优选为水。

在本发明的一些实施方式中, 所述增效剂为聚环氧琥珀酸和聚天门冬氨酸的混合物。

在本发明的一些实施方式中, 以所述增效剂的总重量计, 聚环氧琥珀酸的含量为 30~40wt%, 聚天门冬氨酸的含量为 60~70wt%。

在本发明中, 采用聚环氧琥珀酸和聚天门冬氨酸的混合物作为增效剂, 具有强渗透性, 通过两者之间的协同作用, 能够有效抑制成垢离子聚集成核, 起到分散垢样、增强除垢的解堵效果的作用, 并具有一定的缓蚀效果; 同时该增效剂能够在管壁吸附成膜, 进一步抑制了垢样在管壁的附着沉积。

在本发明的一些实施方式中, 所述螯合催化剂为氯化铵和亚硝酸钠的混合物。

在本发明的一些实施方式中, 以所述螯合催化剂的总重量计, 氯化铵的含量为 40~50wt%, 亚硝酸钠的含量为 50~60wt%。

在本发明中, 螯合催化剂的主要作用: 一方面是通过离子效应提高难溶无机垢的溶解度; 另一方面, 亚硝酸钠和氯化铵反应产生少量氮气, 能够进入到垢样细小空隙, 提高垢样的渗透率, 能从一定程度上加快螯合剂与垢样的螯合溶解速度。

在本发明的一些实施方式中, 所述螯合稳定剂选自柠檬酸钠、乙酸钠、甲酸钠和葡萄糖酸钠中的一种或多种, 优选为柠檬酸钠。

在本发明中，针对于已经附着在管壁表面的垢样，在与金属管壁的吸附面会产生含铁的腐蚀产物沉积，螯合稳定剂的主要作用是用来清除垢质中铁的不溶物，能够提高垢样在管壁的剥落效果。

在本发明的一些实施方式中，所述渗透分散剂选自聚乙二醇 PEG-600、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚和石油磺酸盐中的一种或多种。

在本发明的一些实施方式中，所述渗透分散剂为聚乙二醇 PEG-600 和石油磺酸盐的混合物。

在本发明的一些实施方式中，以所述渗透分散剂的总重量计，聚乙二醇 PEG-600 的含量为 40~50wt%，石油磺酸盐的含量为 50~60wt%。

在本发明中，渗透分散剂的主要作用：一方面是起到一定的分散作用；另一方面，能够改变含油垢样表面性质，使垢样表面具备亲水性，增强螯合剂向垢样内部的渗透作用，使垢样更易剥落。

在本发明的一些实施方式中，所述 pH 调节剂选自氢氧化钠、氨水和氢氧化钾中的一种或多种，优选为氢氧化钠。

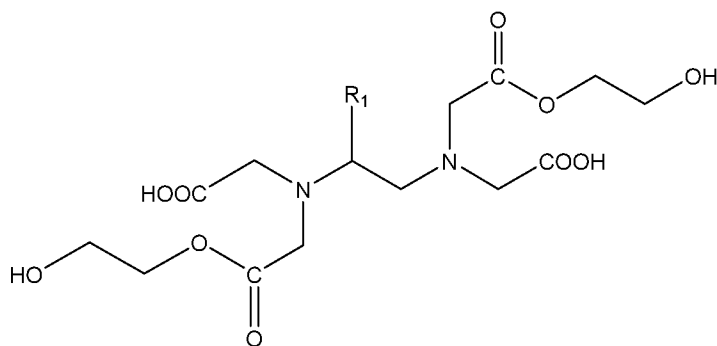
在本发明中，除垢组合物采用 pH 调节剂将 pH 值调至 7~8，相比于酸性和碱性除垢，本发明的除垢组合物具有溶垢效果好（对碳酸钙、硫酸钙和硫酸钡的溶垢率都较大）、腐蚀性低、耐温性能优异、适用范围广、无毒环保等特点，并与地层水具有很好的配伍性，不会对地层及管道造成伤害，能够有效解决高温高压气井的无机难溶垢的堵塞问题。

本发明第二方面提供一种除垢剂的制备方法，所述制备方法包括：

在搅拌条件下，将多氨基多酸螯合剂、增效剂、螯合催化剂和螯合稳定剂与水进行第一混合，得到第一混合物；

在所述第一混合物中加入 pH 调节剂和渗透分散剂，进行第二混合，得到除垢剂；

其中，所述除垢组合物的 pH 值为 7~8；所述多氨基多酸螯合剂具有式 I 所示结构：



式 I

式 I 中, R_1 为二烷基氨基 ($-NR_2$)、烷基氨基 ($-NHR$)、氨基 ($-NH_2$)、羟基 ($-OH$)、烷氧基 ($-OR$)、酰胺基 ($-NHCOR$)、酰氧基 ($-OCOR$)、羧基甲基 ($-CH_2COOH$) 或羧基 ($-COOH$)。

在本发明中, R 优选选自 C_1-C_{10} 的直链或支链烷基。

在本发明中, 多氨基多酸螯合剂中含有多个氨基、羧基、羟基以及给电子基团 R_1 , 使其具备较强的给电子能力, 并通过对羧基的接枝改性来延长碳链, 改善分子的表面活性, 使其更容易与金属离子结合形成稳定的螯合物, 并增强其耐温性能。

在本发明中, 由除垢组合物制得的除垢剂, 采用 pH 调节剂将 pH 值调至 7~8, 相比于酸性和碱性除垢, 本发明的中性除垢剂具有溶垢效果好 (对碳酸钙、硫酸钙和硫酸钡的溶垢率都较大)、腐蚀性低、耐温性能优异、适用范围广、无毒环保等特点, 并与地层水具有很好的配伍性, 不会对地层及管道造成伤害, 能够有效解决高温高压气井的无机难溶垢的堵塞问题。

本发明的除垢组合物通过各组分之间的协同作用, 实现高温 ($120\sim 180^\circ C$) 油气井的高效除垢。且控制本发明的除垢组合物为中性, 使其具有低腐蚀性。

在本发明的一些实施方式中, 按重量份计, 多氨基羧酸螯合剂 10~15 份, 增效剂 1~2 份, 螯合催化剂 0.5~1 份, 螯合稳定剂 0.5~1 份, 渗透分散剂 0.5~1 份, pH 调节剂 5~10 份和溶剂 70~82.5 份。

本发明中, 溶剂优选为水。

本发明中, 各组分的选择范围与前述第一方面相同, 具体请参见前面的描述, 在此不再赘述。

在本发明的一些实施方式中, 所述第一混合包括: 在 $50\sim 70^\circ C$ 的常压搅拌条件下混合 30~60min。

在本发明的一些实施方式中，所述第二混合包括：在 50~70℃ 下混合 30~60min，并将 pH 值控制在 7~8。

本发明第三方面提供由前述第二方面所述的制备方法制得的除垢剂。

本发明第四方面提供前述第一方面所述的除垢组合物或前述第三方面所述的除垢剂在油气井中的应用。

本发明的除垢剂为中性除垢剂（pH 为 7~8），具有溶垢效果好、腐蚀性低、耐温性能优异、适用范围广、无毒环保等特点，并与地层水具有很好的配伍性，不会对地层及管道造成伤害，能够有效解决高温高压气井的无机难溶垢的堵塞问题。

本发明的除垢剂的适用范围广，既可以在低温下使用，也可以在高温下使用。

在本发明的一些实施方式中，所述油气井的井内温度为 80~180℃，优选为 120~180℃。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

以下实施例和对比例中，在没有特别说明的情况下，使用的各种原料均来自商购。

制备例 1

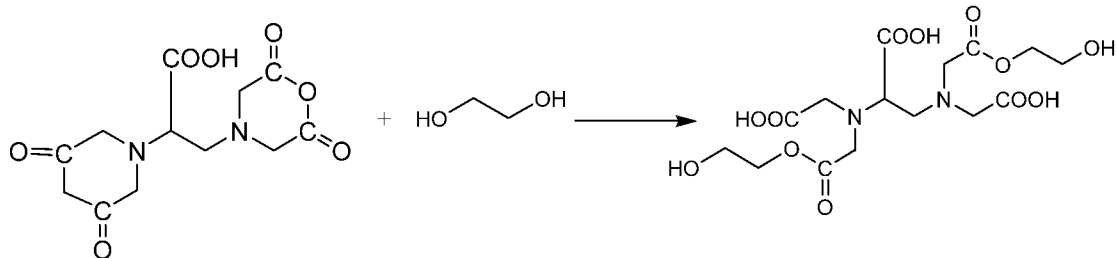
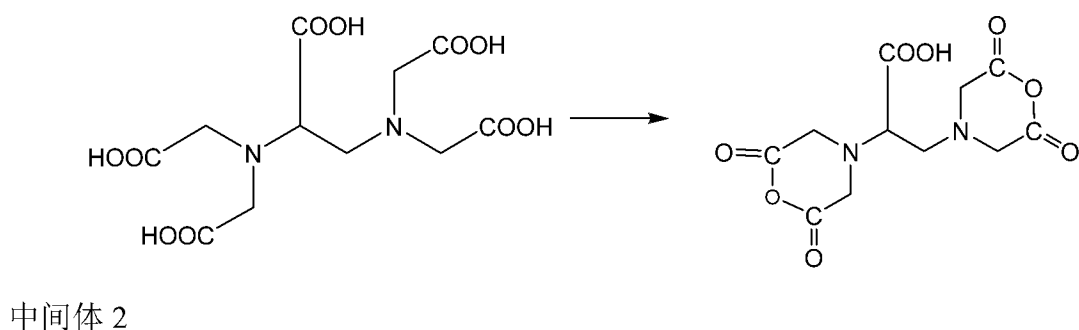
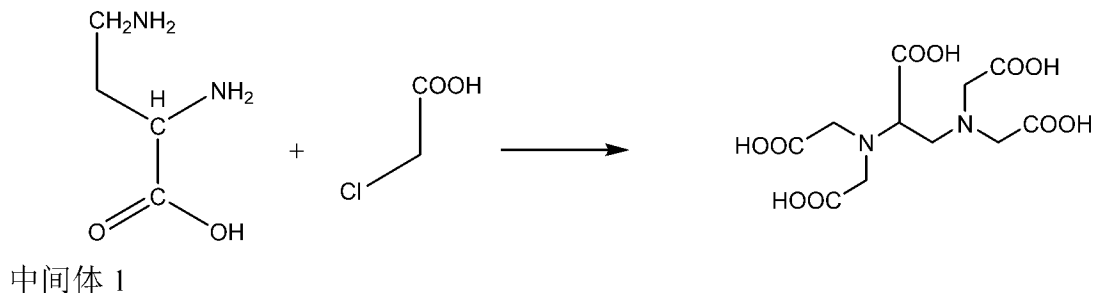
多氨基多酸螯合剂的制备方法，具体包括如下步骤：

（1）将 2,3-二氨基丙酸与 30%氢氧化钠水溶液按质量比 1:1 加入到三口烧瓶中；

（2）用去离子水配制质量浓度为 50%的氯乙酸水溶液（氯乙酸与原料 1 物质的量比为 1:1），装入恒压滴液漏斗中备用；

（3）将氢氧化钠水溶液装入另一恒压滴液漏斗中备用，升高反应温度至 80℃，同时滴加（1）和（2）中的溶液，保持体系温度在 80℃，保持 pH 在 10~11，滴加完毕抽真空出水继续反应 2h，加盐酸调 pH 至 1 左右，过滤得到中间体 1；然后将中间体 1 与乙醚、干燥的吡啶混合后在 60℃ 下反应 5h 得到中间体 2；再将中间体 2 与乙二醇按照物质的量比为 1:2 加入到圆底烧瓶中，加入 DMF 作为溶剂，水浴加热至 60℃，开启搅拌，并加入占反应总量为 0.1%的对甲苯磺酸作为催化剂，反应 5h 后，得到具有式 I-1 所示结构的产物。

具体的合成反应如下：



式 I-1。

图 1 为该制备例 1 制得的式 I-1 的红外光谱图。由图 1 可知， 3411cm^{-1} 处的峰值是由 -OH 的伸缩振动引起的， 1739cm^{-1} 为酯基的 C=O 伸缩振动峰，在 1587cm^{-1} 和 1409cm^{-1} 为羧基的 C=O 伸缩振动引起， 1332cm^{-1} 是由酯基 C-O-C 不对称伸缩振动引起的，这些结果表明成功合成了具有式 I-1 所示结构的目标产物。

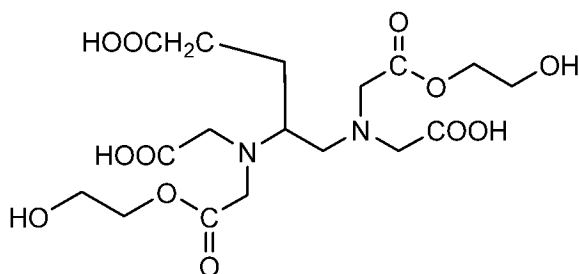
制备例 2

多氨基多酸螯合剂的制备方法，具体包括如下步骤：

(1) 将 3,4-二氨基丁酸与 30% 氢氧化钠水溶液按质量比 1:1 加入到三口烧瓶中；

(2) 用去离子水配制质量浓度为 50% 的氯乙酸水溶液（氯乙酸与原料 1 物质的量比为 1:1），装入恒压滴液漏斗中备用；

(3) 将氢氧化钠水溶液装入另一恒压滴液漏斗中备用，升高反应温度至 85℃，同时滴加 (1) 和 (2) 中的溶液，保持体系温度在 85℃，保持 pH 在 10~11，滴加完毕抽真空出入水继续反应 2h，加盐酸调 pH 至 1 左右，过滤得到中间体 1；然后将中间体 1 与乙酐、干燥的吡啶混合后在 65℃ 下反应 6h 得到中间体 2；再将中间体 2 与乙二醇按照物质的量比为 1:2 加入到圆底烧瓶中，加入 DMF 作为溶剂，水浴加热至 65℃，开启搅拌，并加入占反应总量为 0.1% 的对甲苯磺酸作为催化剂，反应 6h 后，得到具有式 I-2 所示结构的产物。



式 I-2。

实施例 1

一种除垢组合物，按照重量份数计，包括：制备例 1 制得的多氨基多酸螯合剂 10 份；增效剂 1 份；螯合催化剂 0.5 份；柠檬酸钠 0.5 份；渗透分散剂 0.5 份；氢氧化钠 5 份，水 82.5 份；其中，该多氨基多酸螯合剂具有式 I-1 所示结构，增效剂包括 30wt% 的聚环氧琥珀酸和 70wt% 的聚天门冬氨酸（以增效剂的总重量计）；螯合催化剂包括 40wt% 的亚硝酸钠和 60wt% 的氯化铵（以螯合催化剂的总重量计）；渗透分散剂包括 40wt% 的聚乙二醇 PEG-600 和 60wt% 的石油磺酸盐（以渗透分散剂的总重量计）。

一种除垢剂的制备包括以下步骤：在反应釜中加入适量的水，开启搅拌，依次加入上述配方量的多氨基多酸螯合剂、增效剂、螯合催化剂和螯合稳定剂柠檬酸钠，搅拌 50min 后，加入上述配方量的 pH 调节剂氢氧化钠，保持釜内温度在 60℃，pH 值控制在 7，然后加入上述配方量的渗透分散剂继续搅拌 30min，得到除垢剂。

实施例 2

一种除垢组合物，按照重量份数计，包括：制备例 1 制得的多氨基多酸螯

合剂 15 份；增效剂 2 份；螯合催化剂 1 份；柠檬酸钠 1 份；渗透剂 1 份；氢氧化钠 10 份，水 70 份；其中，其中，增效剂、螯合催化剂和渗透分散剂的组成分别与实施例 1 对应相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7.5，制备除垢剂。

实施例 3

一种除垢组合物，按照重量份数计，包括：制备例 1 制得的多氨基多酸螯合剂 10 份；增效剂 2 份；螯合催化剂 1 份；柠檬酸钠 1 份；渗透分散剂 0.5 份；氢氧化钠 5 份，水 80.5 份；其中，增效剂包括 40wt% 的聚环氧琥珀酸和 60wt% 的聚天门冬氨酸；螯合催化剂包括 40wt% 的亚硝酸钠和 60wt% 的氯化铵；渗透分散剂包括 40wt% 的聚乙二醇 PEG-600 和 60wt% 的石油磺酸盐。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7.1，制备除垢剂。

实施例 4

一种除垢组合物，按照重量份数计，包括：制备例 1 制得的多氨基多酸螯合剂 10 份；增效剂 1 份；螯合催化剂 0.5 份；柠檬酸钠 1 份；渗透分散剂 1 份；氢氧化钠 5 份，水 81.5 份；其中，增效剂包括 40wt% 的聚环氧琥珀酸和 60wt% 的聚天门冬氨酸；螯合催化剂包括 50wt% 的亚硝酸钠和 50wt% 的氯化铵；渗透分散剂包括 50wt% 的聚乙二醇 PEG-600 和 50wt% 的石油磺酸盐。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7.1，制备除垢剂。

实施例 5

一种除垢组合物，按照重量份数计，包括：制备例 1 制得的多氨基多酸螯合剂 15 份；增效剂 1 份；螯合催化剂 0.5 份；柠檬酸钠 0.5 份；渗透分散剂 0.5 份；氢氧化钠 10 份，水 72.5 份；其中，增效剂、螯合催化剂和渗透分散剂的组成分别与实施例 1 对应相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7.8，制备除垢剂。

实施例 6

一种除垢组合物，按照重量份数计，包括：制备例 1 制得的多氨基多酸螯合剂 15 份；增效剂 2 份；螯合催化剂 0.5 份；柠檬酸钠 0.5 份；渗透分散剂 1 份；氢氧化钠 10 份，水 71 份；其中，增效剂、螯合催化剂和渗透分散剂的组成分别与实施例 1 对应相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 8，制备除垢剂。

实施例 7

一种除垢组合物，按照重量份数计，包括：制备例 1 制得的多氨基多酸螯合剂 13 份；增效剂 1.5 份；螯合催化剂 0.8 份；柠檬酸钠 0.8 份；渗透分散剂 0.8 份；氢氧化钠 8 份，水 75.1 份；其中，其中，增效剂、螯合催化剂和渗透分散剂的组成分别与实施例 1 对应相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7.6，制备除垢剂。

实施例 8

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，增效剂包括 35wt%的聚环氧琥珀酸和 65wt%的聚天门冬氨酸，其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7，制备除垢剂。

实施例 9

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，增效剂为聚环氧琥珀酸（100wt%，以增效剂的总重量计），其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7，制备除垢剂。

实施例 10

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，增效剂为聚天门冬氨酸（100wt%，以增效剂的总重量计），其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7，制备除垢剂。

实施例 11

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，渗透分散剂包括 50wt% 的聚乙二醇 PEG-600 和 50wt% 的石油磺酸盐，其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7，制备除垢剂。

实施例 12

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，螯合催化剂包括 50wt% 的亚硝酸钠和 50wt% 的氯化铵，其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7，制备除垢剂。

实施例 13

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，螯合催化剂包括 35wt% 的亚硝酸钠和 65wt% 的氯化铵，其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7，制备除垢剂。

实施例 14

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，增效剂包括 40wt% 的聚环氧琥珀酸和 60wt% 的聚天门冬氨酸，其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7，制备除垢剂。

实施例 15

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，本实施例采用制备例 2 制得的多氨基多酸螯合剂，该多氨基多酸螯合剂具有式 I-2 所示结构，其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7，制备除垢剂。

实施例 16

一种除垢组合物，按照重量份数计，包括：制备例 2 制得的多氨基多酸螯合剂，多氨基多酸螯合剂 15 份；增效剂 1.5 份；螯合催化剂 0.8 份；柠檬酸钠 0.8 份；渗透分散剂 0.8 份；氢氧化钠 8 份，水 73.1 份；其中，该多氨基多酸螯

合剂具有式 I-2 所示结构，增效剂、螯合催化剂和渗透分散剂的组成分别与实施例 1 对应相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7.3，制备除垢剂。

对比例 1

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，氢氧化钠的重量份为 15 份，其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方制备除垢剂，pH 值控制在 12，为碱性除垢剂。

对比例 2

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，氢氧化钠的重量份为 1 份，其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方制备除垢剂，pH 值控制在 3，为酸性除垢剂。

对比例 3

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，螯合剂为二乙烯三胺五乙酸，其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7，制备除垢剂。

对比例 4

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，不添加多氨基多酸螯合剂，其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7，制备除垢剂。

对比例 5

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，不添加增效剂，其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7，制备除垢剂。

对比例 6

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，不添加螯合稳定剂，其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7，制备除垢剂。

对比例 7

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，不添加增效剂和螯合稳定剂，其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7，制备除垢剂。

对比例 8

按照实施例 1 的配方及方法，不同之处仅在于，不添加渗透分散剂，其余组分与实施例 1 相同。

按照实施例 1 的方法，并按照上述除垢组合物的配方，pH 值控制在 7，制备除垢剂。

测试例

溶蚀率和腐蚀速率的测定方法如下：

(1) 溶蚀率的测定：称取 1g 垢样，分别加入到 50mL 的上述实施例 1-18 和对比例 1-7 制得的除垢剂中，在 120℃ 和 180℃ 下反应 6h 后，过滤烘干，通过测定反应前后垢样的质量差计算溶蚀率。

$$\text{溶蚀率} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%$$

式中：

m_0 ——垢样反应前垢样的质量，g；

m_1 ——垢样反应后垢样的质量，g。

(2) 腐蚀速率的测定：将油管用钢（超级 13Cr）打磨光亮后经石油醚和乙醇清洗干燥，称重，置于高压釜中。分别通入 2L 上述实施例 1-14 和对比例 1-7 制得的除垢剂，搅拌并升温至 180℃，再通入高纯 N_2 维持 N_2 压力为 10MPa，在该条件下稳定 6h 后取出试样，去除试样表面腐蚀产物膜，干燥后称重并计算

腐蚀速率。

表 1

编号	溶垢率/%						腐蚀速率 /g(m ² ·h)
	碳酸钙		硫酸钙		硫酸钡		
反应温度/℃	120	180	120	180	120	180	180
实施例 1	85.4	86.3	89.3	90.2	72.5	72.9	0.0672
实施例 2	86.4	88.3	90.1	92.3	75.6	76.9	0.0621
实施例 3	84.3	85.3	88.2	89.4	73.3	74.2	0.0800
实施例 4	84.9	85.6	88.9	90.1	72.9	73.6	0.0701
实施例 5	86.7	89.0	90.5	93.2	76.2	77.0	0.0639
实施例 6	85.9	88.9	88.2	92.6	71.1	75.1	0.0796
实施例 7	85.1	86.3	85.6	86.9	70.8	72.5	0.1032
实施例 8	84.4	85.3	89.4	90.5	72.6	73.0	0.0789
实施例 9	84.9	84.3	86.1	83.7	72.3	73.7	0.0698
实施例 10	84.0	84.9	86.9	83.6	72.6	73.0	0.0679
实施例 11	85.2	85.6	90.1	90.9	71.6	72.6	0.0698
实施例 12	84.9	86.1	90.6	91.8	70.9	72.1	0.0690
实施例 13	85.0	85.6	89.9	90.8	71.5	72.6	0.0826
实施例 14	85.2	86.5	90.1	90.9	72.5	72.9	0.0903
实施例 15	85.2	86.9	90.2	92.6	72.9	73.8	0.0812
实施例 16	86.1	87.9	92.3	93.9	73.6	75.1	0.0798
对比例 1	65.9	66.2	76.2	76.7	70.6	78.9	0.0798
对比例 2	82.4	83.1	39.5	42.1	21.9	26.8	1.2650
对比例 3	70.3	75.3	80.2	82.6	54.2	55.0	0.0901
对比例 4	12.3	15.6	20.3	22.9	9.3	10.5	0.0799
对比例 5	62.2	63.1	64.3	65.5	54.1	53.6	0.0609
对比例 6	63.2	64.3	64.2	65.9	52.5	53.1	0.0769
对比例 7	61.3	62.6	63.9	64.1	53.2	56.9	0.0711
对比例 8	63.9	64.2	62.6	65.4	58.3	59.5	0.0826

通过表 1 的结果可以看出，采用本发明实施例的除垢剂均为强渗透中性除垢剂，在 120 和 180℃下对碳酸钙、硫酸钙和硫酸钡的溶垢率均高于对比例，同时均有较快的腐蚀速率，均可用于高温油气井。

本发明中性除垢剂适用于高温气井井筒的除垢解堵，通过溶垢率测试结果表明，其使用温度可达到 120~180℃。

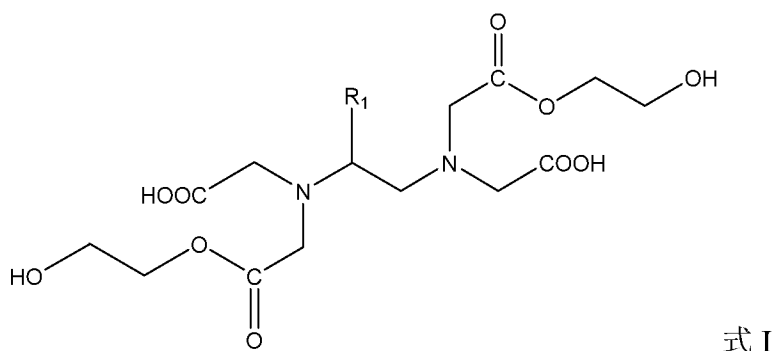
综上所述，本发明的中性除垢剂具有溶垢效果好（碳酸钙溶垢率、硫酸钙溶垢率和硫酸钡溶垢率均大于 70%以上）、腐蚀性低（腐蚀速率小于 0.2g/(m²·h)）、耐温性能优异（80~180℃）、适用范围广、无毒环保等特点，并与地层水具有很好的配伍性，不会对地层及管道造成伤害，能够有效解决高温高压气井的无机难

溶垢的堵塞问题。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种除垢组合物，其特征在于，所述除垢组合物包括：多氨基多酸螯合剂、增效剂、螯合催化剂、螯合稳定剂、渗透分散剂、pH 调节剂和溶剂；其中，所述除垢组合物的 pH 值为 7~8；所述多氨基多酸螯合剂具有式 I 所示结构：



式 I 中， R_1 为二烷基氨基、烷基氨基、氨基、羟基、烷氧基、酰胺基、酰氧基、羧基甲基或羧基。

2、根据权利要求 1 所述的除垢组合物，其中，按重量份计，所述除垢组合物包括：多氨基羧酸螯合剂 10~15 份，增效剂 1~2 份，螯合催化剂 0.5~1 份，螯合稳定剂 0.5~1 份，渗透分散剂 0.5~1 份，pH 调节剂 5~10 份和溶剂 70~82.5 份。

3、根据权利要求 1 所述的除垢组合物，其中，所述增效剂为聚环氧琥珀酸和聚天门冬氨酸的混合物。

4、根据权利要求 3 所述的除垢组合物，其中，以所述增效剂的总重量计，聚环氧琥珀酸的含量为 30~40wt%，聚天门冬氨酸的含量为 60~70wt%。

5、根据权利要求 1 所述的除垢组合物，其中，所述螯合催化剂为氯化铵和亚硝酸钠的混合物。

6、根据权利要求 5 所述的除垢组合物，其中，以所述螯合催化剂的总重量计，氯化铵的含量为 40~50wt%，亚硝酸钠的含量为 50~60wt%。

7、根据权利要求 1 所述的除垢组合物，其中，所述螯合稳定剂选自柠檬酸钠、乙酸钠、甲酸钠和葡萄糖酸钠中的一种或多种。

8、根据权利要求 1 所述的除垢组合物，其中，所述渗透分散剂选自聚乙二醇 PEG-600、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚和石油磺酸盐中的一种或多种。

9、根据权利要求 8 所述的除垢组合物，其中，所述渗透分散剂为聚乙二醇 PEG-600 和石油磺酸盐的混合物；

优选地，以所述渗透分散剂的总重量计，聚乙二醇 PEG-600 的含量为 40~50wt%，石油磺酸盐的含量为 50~60wt%。

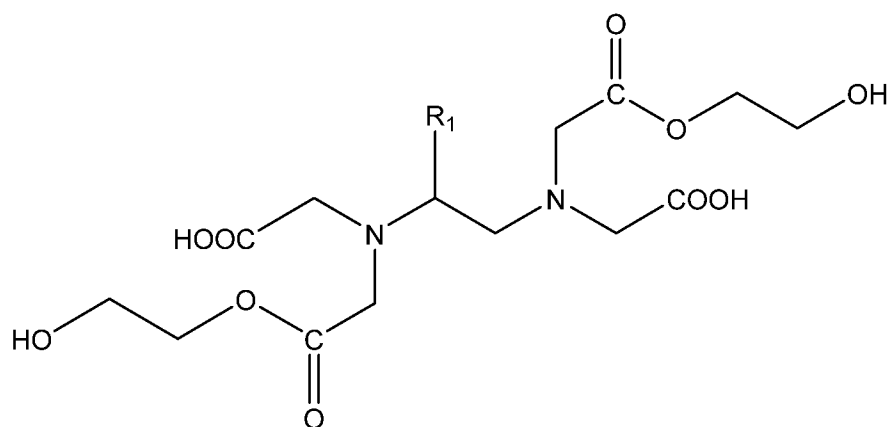
10、根据权利要求 1 所述的除垢组合物，其中，所述 pH 调节剂选自氢氧化钠、氨水和氢氧化钾中的一种或多种，优选为氢氧化钠。

11、一种除垢剂的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括：

在搅拌条件下，将多氨基多酸螯合剂、增效剂、螯合催化剂和螯合稳定剂与水进行第一混合，得到第一混合物；

在所述第一混合物中加入 pH 调节剂和渗透分散剂，进行第二混合，得到除垢剂；

其中，所述除垢组合物的 pH 值为 7~8；所述多氨基多酸螯合剂具有式 I 所示结构：



式 I

式 I 中， R_1 为二烷基氨基、烷基氨基、氨基、羟基、烷氧基、酰胺基、酰氧基、羧基甲基或羧基。

12、根据权利要求 11 所述的制备方法，其中，按重量份计，多氨基羧酸螯合剂 10~15 份，增效剂 1~2 份，螯合催化剂 0.5~1 份，螯合稳定剂 0.5~1 份，渗透分散剂 0.5~1 份，pH 调节剂 5~10 份和溶剂 70~82.5 份。

13、由权利要求 11 或 12 所述的制备方法制得的除垢剂。

14、权利要求 1-10 中任意一项所述的除垢组合物或权利要求 13 所述的除垢剂在油气井中的应用。

15、根据权利要求 14 所述的应用,其中,所述油气井的井内温度为 80~180℃,优选为 120~180℃。

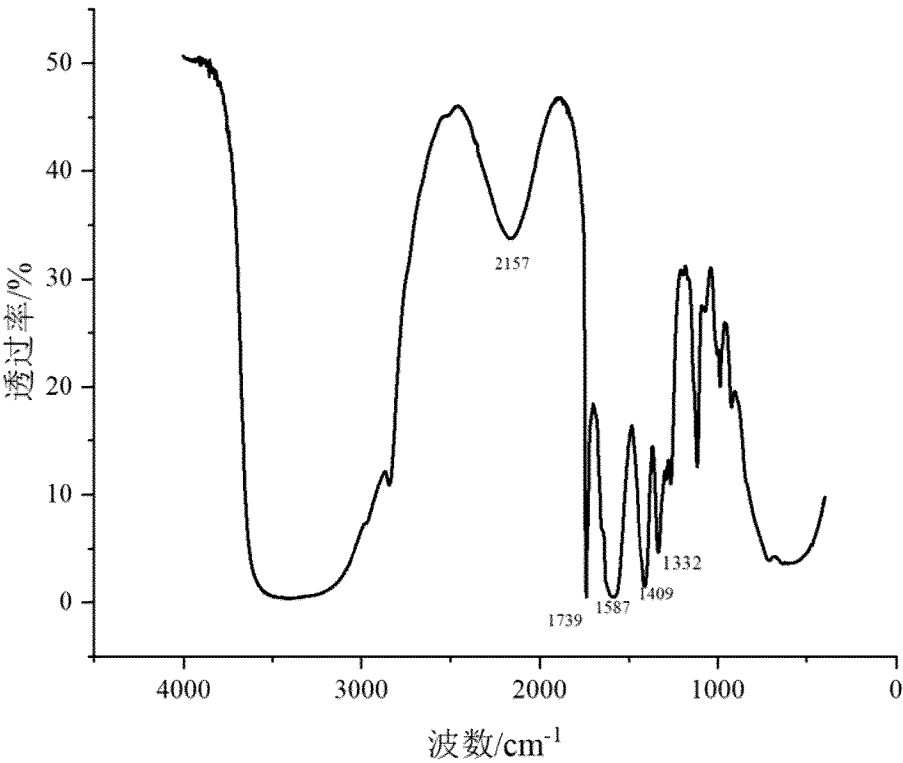


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/140284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F5/14(2023.01)i; C09K8/524(2006.01)i; C09K8/528(2006.01)i; C09K8/52(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNXTX, ENTXTX, DWPI, CNKI, USTXT, EPTXT, WOTXT, ISI web of science: 中国石油天然气股份有限公司, 曹立虎, 吴红军, 何新兴, 潘昭才, 刘洪涛, 高文祥, 黄锟, 范磊, 孙涛, 杨化龙, 孙晓飞, 刘国华, 赵鹏, 张宝, 螯合剂, 络合剂, 增效剂, 催化剂, 稳定剂, 渗透, 分散, Ph, 酸碱度, 调节剂, 溶剂, 水, 乙二醇, 氯乙酸, 二氨基丙酸, 二氨基丁酸, chelation, complex, solvent, water, permeation, dispersion, synergist, sodium citrate, sodium acetate, sodium formate, sodium gluconate, ammonium chloride, sodium nitrite, polyepoxysuccinic acid, polyaspartic acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109264879 A (PETROCHINA CO., LTD.) 25 January 2019 (2019-01-25) claims 1, 6, and 8	1-15
A	CN 116120906 A (WANG JINFENG) 16 May 2023 (2023-05-16) claims 1-9	1-15
A	CN 116574496 A (YU ZHAOJUN) 11 August 2023 (2023-08-11) claims 1-10	1-15
A	US 2013023449 A1 (CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED) 24 January 2013 (2013-01-24) claims 1-12	1-15
A	US 2019071597 A1 (FLUID ENERGY GROUP LTD.) 07 March 2019 (2019-03-07) claims 1-17	1-15
A	US 2022325167 A1 (FLUID ENERGY GROUP LTD.) 13 October 2022 (2022-10-13) claims 1-21	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 June 2024

Date of mailing of the international search report

19 June 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/140284

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109264879	A	25 January 2019	None			
CN	116120906	A	16 May 2023	None			
CN	116574496	A	11 August 2023	None			
US	2013023449	A1	24 January 2013	US	2014336089	A1	13 November 2014
				EP	2556130	A1	13 February 2013
				WO	2011120655	A1	06 October 2011
				BR	112012024584	A2	24 September 2019
				EP	2371923	A1	05 October 2011
				EP	2371923	B1	13 February 2013
				US	8822390	B2	02 September 2014
				CA	2794938	A1	06 October 2011
US	2019071597	A1	07 March 2019	CA	3016099	A1	01 March 2019
				WO	2019041023	A1	07 March 2019
				CA	2977923	A1	01 March 2019
US	2022325167	A1	13 October 2022	CA	3114487	A1	09 October 2022
				US	11898092	B2	13 February 2024
				CA	3154168	A1	09 October 2022
				WO	2022213174	A1	13 October 2022

A. 主题的分类 C02F5/14(2023.01)i; C09K8/524(2006.01)i; C09K8/528(2006.01)i; C09K8/52(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C02F C09K 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNTEXT, ENTXTC, DWPI, CNKI, USTXT, EPTXT, WOTXT, ISI web of science, 中国石油天然气股份有限公司, 曹立虎, 吴红军, 何新兴, 潘昭才, 刘洪涛, 高文祥, 黄锬, 范磊, 孙涛, 杨化龙, 孙晓飞, 刘国华, 赵鹏, 张宝, 螯合剂, 络合剂, 增效剂, 催化剂, 稳定剂, 渗透, 分散, Ph, 酸碱度, 调节剂, 溶剂, 水, 乙二醇, 氯乙酸, 二氨基丙酸, 二氨基丁酸, chelation, complex, solvent, water, permeation, dispersion, synergist, sodium citrate, sodium acetate, sodium formate, sodium gluconate, ammonium chloride, sodium nitrite, polyepoxysuccinic acid, polyaspartic acid																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 109264879 A (中国石油天然气股份有限公司) 2019年1月25日 (2019 - 01 - 25) 权利要求1、6、8</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 116120906 A (王金凤) 2023年5月16日 (2023 - 05 - 16) 权利要求1-9</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 116574496 A (余昭军) 2023年8月11日 (2023 - 08 - 11) 权利要求1-10</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2013023449 A1 (CLARIANT FINANCE (BVI) LTD.) 2013年1月24日 (2013 - 01 - 24) 权利要求1-12</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2019071597 A1 (FLUID ENERGY GROUP LTD.) 2019年3月7日 (2019 - 03 - 07) 权利要求1-17</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2022325167 A1 (FLUID ENERGY GROUP LTD.) 2022年10月13日 (2022 - 10 - 13) 权利要求1-21</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> ☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。 ★ 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 109264879 A (中国石油天然气股份有限公司) 2019年1月25日 (2019 - 01 - 25) 权利要求1、6、8	1-15	A	CN 116120906 A (王金凤) 2023年5月16日 (2023 - 05 - 16) 权利要求1-9	1-15	A	CN 116574496 A (余昭军) 2023年8月11日 (2023 - 08 - 11) 权利要求1-10	1-15	A	US 2013023449 A1 (CLARIANT FINANCE (BVI) LTD.) 2013年1月24日 (2013 - 01 - 24) 权利要求1-12	1-15	A	US 2019071597 A1 (FLUID ENERGY GROUP LTD.) 2019年3月7日 (2019 - 03 - 07) 权利要求1-17	1-15	A	US 2022325167 A1 (FLUID ENERGY GROUP LTD.) 2022年10月13日 (2022 - 10 - 13) 权利要求1-21	1-15
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
A	CN 109264879 A (中国石油天然气股份有限公司) 2019年1月25日 (2019 - 01 - 25) 权利要求1、6、8	1-15																					
A	CN 116120906 A (王金凤) 2023年5月16日 (2023 - 05 - 16) 权利要求1-9	1-15																					
A	CN 116574496 A (余昭军) 2023年8月11日 (2023 - 08 - 11) 权利要求1-10	1-15																					
A	US 2013023449 A1 (CLARIANT FINANCE (BVI) LTD.) 2013年1月24日 (2013 - 01 - 24) 权利要求1-12	1-15																					
A	US 2019071597 A1 (FLUID ENERGY GROUP LTD.) 2019年3月7日 (2019 - 03 - 07) 权利要求1-17	1-15																					
A	US 2022325167 A1 (FLUID ENERGY GROUP LTD.) 2022年10月13日 (2022 - 10 - 13) 权利要求1-21	1-15																					
国际检索实际完成的日期 2024年6月3日		国际检索报告邮寄日期 2024年6月19日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 刘文军 电话号码 (+86) 010-53962788																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/140284

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109264879	A	2019年1月25日	无			
CN	116120906	A	2023年5月16日	无			
CN	116574496	A	2023年8月11日	无			
US	2013023449	A1	2013年1月24日	US	2014336089	A1	2014年11月13日
				EP	2556130	A1	2013年2月13日
				WO	2011120655	A1	2011年10月6日
				BR	112012024584	A2	2019年9月24日
				EP	2371923	A1	2011年10月5日
				EP	2371923	B1	2013年2月13日
				US	8822390	B2	2014年9月2日
				CA	2794938	A1	2011年10月6日
US	2019071597	A1	2019年3月7日	CA	3016099	A1	2019年3月1日
				WO	2019041023	A1	2019年3月7日
				CA	2977923	A1	2019年3月1日
US	2022325167	A1	2022年10月13日	CA	3114487	A1	2022年10月9日
				US	11898092	B2	2024年2月13日
				CA	3154168	A1	2022年10月9日
				WO	2022213174	A1	2022年10月13日