

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 517**

51 Int. Cl.:

C23F 11/08 (2006.01)

C09K 8/54 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2007 E 07706135 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013 EP 1991718**

54 Título: **Inhibidores de la corrosión**

30 Prioridad:

13.02.2006 IL 17370606

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

11.12.2013

73 Titular/es:

**BROMINE COMPOUNDS LTD. (100.0%)
MAKLEFF HOUSE P.O.B. 180
BEER-SHEVA 84101, IL**

72 Inventor/es:

**GUTMAN, SERGE;
KRUMBEIN, SHARON;
ITZHAK, DAVID y
BERGSTEIN FREIBERG, MIRA**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 433 517 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

Inhibidores de la corrosión

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere principalmente a inhibidores de la corrosión, en especial a inhibidores de la corrosión para soluciones salinas concentradas. En particular, es útil para determinados sistemas de explotación de petróleo y producción de petróleo, y para sistemas de refrigeración de absorción seleccionados en los que el bromuro de cinc y mezclas de bromuro de cinc y salmueras de otras sales (tales como bromuro de calcio) son componentes básicos, y cuando la protección de superficies metálicas a temperaturas elevadas es crítica.

Antecedentes de la invención

15 Se prefieren los fluidos de perforación de pozos y en especial fluidos de terminación, de obturador y acondicionamiento, en forma de soluciones acuosas salinas transparentes también denominadas "salmueras transparentes". Esos fluidos se nombran de acuerdo con las fases del procedimiento de extracción de hidrocarburos en las que se emplean: los fluidos de terminación son los usados después de que se haya perforado el pozo y antes del inicio de la producción; los fluidos de obturador se utilizan como fluidos en el anillo del conducto de producción; y los fluidos de acondicionamiento se usan durante las operaciones correctoras en el pozo. De las múltiples funciones del fluido usado en el pozo, una crucial es equilibrar las presiones de formación para evitar la entrada incontrolada de fluidos subterráneos, lo que puede dar como resultado una explosión. Cuando la presión de formación es alta, como en los pozos más profundos, el uso de bromuro de cinc es particularmente útil, debido a su alta densidad en soluciones concentradas. Aunque la densidad de la salmuera saturada es de 1,20 g/cm³ para soluciones de NaCl, 1,46 para CaCl₂, 1,50 para NaBr y 1,71 para CaBr₂, la densidad de la salmuera de ZnCl₂ alcanza un 2,14 y la densidad de ZnBr₂ es de hasta 2,65 g/cm³.

En uso, un problema técnico asociado con el uso de fluidos de salmueras pesadas es su alta corrosividad, en especial hacia aceros al carbono, que se usan ampliamente en la construcción de pozos de hidrocarburos, y en particular en las temperaturas elevadas que se encuentran típicamente en pozos profundos.

Los inhibidores de la corrosión conocidos, tales como las aminas de formación de película, que se han usado con salmueras de alta densidad descritas en la patente de EE.UU. n.º 4.304.677 y en la patente de EE.UU. n.º 4.292.183 no proporcionan, en general, una protección adecuada para la corrosión a esas temperaturas mayores asociadas con los pozos profundos en los que normalmente se emplean las salmueras de alta densidad.

La patente británica n.º 2.027.686, la patente de EE.UU. n.º 4.536.302, la patente de EE.UU. n.º 4.728.446, la patente de EE.UU. n.º 4.784.779 y la patente de EE.UU. n.º 4.980.074 han divulgado el uso de compuestos de azufre como el componente de fórmula inhibidor principal que ha sido típico de la reciente tecnología conocida. Aunque los compuestos de azufre son inhibidores de la corrosión eficaces, existe un incremento en el riesgo de agrietamiento por corrosión bajo tensión. Existen varios fallos por bajo por tensión catastróficos en la industria del petróleo que se han atribuido a los inhibidores de la corrosión que contienen azufre. Como resultado, la industria está buscando fórmulas de inhibición de la corrosión sin azufre eficaces.

Algunas fórmulas de inhibición de la corrosión sin azufre ya son conocidas, pero no están a la altura con respecto a la eficacia considerada necesaria en la industria. Por tanto, la patente de EE.UU. n.º 4.539.122 describe el uso de sales de ácido eritórbito en combinación con una sal de molibdato, gluconato ferroso, y gluconato de sodio. A más de 0,64 mmpy (25 mpy (milipulgadas por año)), la tasa de corrosión reivindicada para salmueras de 18,5 libras por galón (2,20 g/cm³) a 150 °C (300 grados Fahrenheit (F)), es demasiado alta para las aplicaciones de mayor demanda. Se notó una insuficiencia de algún modo similar con la patente de EE.UU. n.º 4.980.074, que describe el uso de aldehídos aromáticos o alifáticos solubles que reaccionan con aminas primarias, y reivindica una tasa de corrosión menos que satisfactoria de 0,7 mm por año (28 milipulgadas por año) para una salmuera de 19,5 libras por galón (2,34 g/cm³) a 120 °C (250 grados F). Sólo cuando se apoyó por la adición de compuestos de azufre se disminuyó la tasa de corrosión hasta un nivel de 0,25-0,33 mmpy (10-13 mpy) con la salmuera mencionada anteriormente a 250 grados F. La patente de EE.UU. n.º 4.971.709 divulga el uso de algunos polvos metálicos como inhibidores para salmueras que contienen cinc. La principal desventaja del procedimiento es la solubilidad muy baja de estos polvos, lo que provoca precipitación de partículas que pueden tapar o dañar una formulación de producción. También la patente de EE.UU. n.º 4.539.122, que propone la inhibición de salmueras pesadas con composiciones que contienen arsénico, se ve obstaculizada por la toxicidad acumulativa de compuestos de arsénico. El documento WO 01/46552 reivindica el uso de heteropolianiones complejos de elementos de metales de transición pero omite divulgar las tasas de corrosión reales obtenidas en las simulaciones de aplicación. El documento EP 1038936 divulga el uso de amoníaco o aminas en una cantidad eficaz para elevar el pH como aditivos en la inhibición de la corrosión en salmueras; sin embargo, estos aditivos pueden interferir con la estabilidad de las salmueras. Se han propuesto fórmulas que combinan antimonio con alcoholes acetilénicos, por ejemplo en la patente de EE.UU. n.º 4.498.997 y la patente de EE.UU. n.º 4.522.658, para inhibir los efectos oxidativos de un entorno acuoso ácido. El documento US-A-2005/0169794 divulga un inhibidor de la corrosión para salmueras que contienen un tiocetal y

opcionalmente antimonio y alcoholes acetilénicos.

5 En la refrigeración de absorción en la que el fluido preferente es la solución de bromuro de litio, las adiciones de bromuro de cinc mejoran la concentración de saturación y proporcionan una presión de vapor baja deseable a temperaturas altas de absorción. Sin embargo, dichas soluciones son extremadamente corrosivas y no se pueden usar en ausencia de los inhibidores de la corrosión muy eficaces. Los aditivos conocidos incluyen molibdatos, cromatos y nitratos. Estos aditivos reducen la corrosión, aunque no hasta un nivel satisfactorio, cuando se incorporan cantidades significativas de bromuro de cinc en los fluidos de trabajo.

10 Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar una nueva formulación de inhibidor de la corrosión para reducir la corrosión inducida por fluidos de salmueras pesadas.

Además, es un objetivo de la presente invención proporcionar mezclas de inhibición de la corrosión, que sean compatibles con las diferentes aplicaciones de los fluidos de trabajo, en particular a temperaturas elevadas.

15 Además, es otro objetivo de la presente invención proporcionar mezclas de inhibición de la corrosión que reduzcan la tasa de corrosión por debajo de 0,64 mmpy (25 mpy) cuando están comprendidas en fluidos de salmueras pesadas.

20 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar mezclas de inhibición de la corrosión que no provoquen agrietamiento por tensión al aparato en el que se usan.

Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar el uso de combinaciones de compuestos de inhibición de la corrosión en la fabricación de mezclas de inhibición de la corrosión.

25 Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar soluciones salinas acuosas concentradas que se inhiben fuertemente para evitar niveles inaceptables de corrosión en el aparato metálico en el que se usan.

30 Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar soluciones salinas acuosas concentradas en las que se inhibe fuertemente la corrosión de acero.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar fórmulas inhibidas fuertemente de soluciones salinas acuosas concentradas que evitarían el agrietamiento por estrés con sulfuros catastróficas al aparato metálico en el que se usan.

35 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para el uso de formulaciones de inhibidor de la corrosión sinérgico que adaptarían el nivel de protección de corrosión a los fluidos de salmueras pesadas.

Estos y otros objetivos de la presente invención quedarán claros al avanzar en la descripción.

40

Sumario de la invención

45 La invención proporciona un inhibidor de la corrosión basado en antimonio para reducir la corrosión de metal inducida por soluciones salinas, que comprende un compuesto de antimonio y al menos dos compuestos seleccionados de dos de las cuatro familias de compuestos siguientes: i. morfolina y derivados de morfolina; ii. alcoholes acetilénicos; iii. derivados de ácido ascórbico; y iv. compuestos de selenio.

50 Dicho compuesto de antimonio se puede seleccionar de trióxido de antimonio, tartrato de potasio y antimonio, tartrato de antimonio, y trihaluros de antimonio. Dicho derivado de morfolina puede comprender derivados de alquilmorfolina, óxidos de alquilmorfolina, u otros compuestos que comprenden estructura de morfolinilo en su molécula. Dichos alcoholes acetilénicos se seleccionan preferentemente de alcohol 2-propínico y alcoholes 2-propínicos sustituidos. En un modo de realización preferente de la invención dicho alcohol acetilénico es alcohol propargílico. En otro modo de realización preferente de la invención dicho alcohol acetilénico se selecciona de alcoholes 2-propínicos 1-alquil sustituidos o 1,1-dialquil sustituidos, siendo un ejemplo 2-metil-3-butin-2-ol. En otro modo de realización preferente más de la invención dicho alcohol acetilénico se selecciona de alcoholes 2-propínicos 3-sustituidos, siendo ejemplos alcoholes 2-propínicos 3-alquil sustituidos o 3-hidroxialquil sustituidos. En otro modo de realización preferente, dicho alcohol acetilénico se selecciona de alcoholes 2-propínicos O-sustituidos. Dichos derivados de ácido ascórbico se pueden seleccionar, sin limitarse a estos, de isómeros de ácido ascórbico, ésteres, y sales de los mismos. En un modo de realización preferente de la invención, los derivados de ácido ascórbico se seleccionan de ácido ascórbico, ácido isoascórbico, y sales de los mismos. Dicho compuesto de selenio se selecciona preferentemente de óxido de selenio, sales de selenio, tales como haluros de selenio, y oxocloruro de selenio.

65 Un inhibidor de la corrosión de acuerdo con la invención se usa preferentemente en una solución que comprende una sal seleccionada de bromuro de cinc, cloruro de cinc, bromuro de calcio, cloruro de calcio, y mezclas de los mismos. Dicho metal se puede seleccionar de aceros al carbono y aceros aleados con cromo. Un inhibidor de

- acuerdo con la invención reduce la tasa de corrosión, inducida por dicha solución salina, hasta por debajo de 1,0 mmpy (40 mpy), preferentemente por debajo de 0,64 mmpy (25 mpy), y aún más preferentemente por debajo de 0,25 mmpy (10 mpy). Un inhibidor de acuerdo con la invención puede reducir la tasa de corrosión inducida por dicha solución salina hasta por debajo de 5 mpy. Dicho compuesto de antimonio se selecciona preferentemente de bromuro de antimonio y cloruro de antimonio. En un modo de realización preferente de la invención, el inhibidor anticorrosivo comprende un compuesto de antimonio y dos compuestos seleccionados de dos familias diferentes de las dichas cuatro familias anteriores. En un modo de realización preferente de la invención, dichos dos compuestos se seleccionan de morfolina, alcohol propargílico, ácido isoascórbico, ácido ascórbico, y dióxido de selenio. En un modo de realización preferente de la invención, un inhibidor preferente de acuerdo con la invención puede comprender un compuesto de antimonio y una combinación de compuestos seleccionados de: a) alcohol propargílico, morfolina; b) morfolina, ácido isoascórbico; c) alcohol propargílico, ácido isoascórbico; y d) alcohol propargílico, dióxido de selenio. Un inhibidor de acuerdo con la invención puede comprender un compuesto de antimonio y tres compuestos seleccionados de tres familias diferentes de dichas cuatro familias. Dichos tres compuestos pueden comprender una combinación seleccionada de: a) alcohol propargílico, morfolina, dióxido de selenio; b) alcohol propargílico, morfolina, ácido isoascórbico; y c) morfolina, ácido isoascórbico, dióxido de selenio. Un inhibidor de acuerdo con la invención puede comprender un compuesto de antimonio y cuatro compuestos seleccionados de cuatro familias diferentes de dichas cuatro familias. Dichos cuatro compuestos pueden ser alcohol propargílico, morfolina, dióxido de selenio, y ácido isoascórbico.
- La invención se refiere a una composición de inhibidor, que comprende un compuesto de antimonio y cualquier combinación de dos o más compuestos seleccionados de las siguientes familias de compuestos: i. morfolina y derivados de morfolina; ii. alcoholes acetilénicos; iii. derivados de ácido ascórbico; y iv. compuestos de selenio; en la que al menos dos compuestos de dicha combinación pertenecen a diferentes familias. La composición de inhibidor puede comprender dos o más compuestos que pertenecen a la misma familia. El inhibidor de la corrosión basado en antimonio de acuerdo con la invención comprende esencialmente una mezcla sin azufre. Un inhibidor de la corrosión basado en antimonio o una composición anticorrosiva basada en antimonio de acuerdo con la invención puede comprender componentes adicionales que mejoran su propiedad anticorrosiva u otras propiedades. Ventajosamente, la composición de inhibidor puede comprender además una amina. Un inhibidor de acuerdo con la invención es eficaz, preferentemente, en inhibir o reducir la tasa de corrosión en soluciones salinas usadas en explotación de hidrocarburos, en fluidos de terminación, fluidos de obturador y fluidos de acondicionamiento. En un modo de realización preferente de la invención, el inhibidor es eficaz inhibiendo o reduciendo la tasa de corrosión en soluciones salinas usadas en sistemas de refrigeración de absorción. En otro modo de realización preferente de la invención, el inhibidor es eficaz en inhibir o reducir la tasa de corrosión en fluidos de salmueras pesadas a temperaturas elevadas.
- La invención se refiere al uso de una mezcla que comprende un compuesto de antimonio y al menos dos compuestos seleccionados de al menos dos de las cuatro familias de compuestos siguientes: i. morfolina y derivados de morfolina; ii. alcoholes acetilénicos; iii. derivados de ácido ascórbico; y iv. compuestos de selenio; en la preparación de un inhibidor de la corrosión para reducir o inhibir la corrosión inducida por soluciones salinas. En el uso de acuerdo con la invención, dicha mezcla puede comprender, por ejemplo, un compuesto de antimonio y dos compuestos seleccionados de morfolina o derivados de morfolina, y alcoholes acetilénicos, y puede reducir la tasa de corrosión inducida por dicha solución salina hasta un valor de aproximadamente 40 o inferior. Dichos dos compuestos se pueden seleccionar de las siguientes combinaciones: a) alcohol propargílico, morfolina; b) morfolina, ácido isoascórbico; c) alcohol propargílico, ácido isoascórbico; y d) alcohol propargílico, dióxido de selenio; en los que la tasa de corrosión inducida por dicha solución salina se puede reducir de acuerdo con la invención hasta aproximadamente 30 mpy o inferior. En otro uso preferente de acuerdo con la invención, dicha mezcla puede comprender un compuesto de antimonio y tres compuestos seleccionados de morfolina o derivados de morfolina, alcoholes acetilénicos, derivados de ácido ascórbico, y compuestos de selenio. Estos tres compuestos se pueden seleccionar de morfolina o derivados de morfolina, alcoholes acetilénicos, ácido ascórbico o ácido isoascórbico o una sal de los mismos, y un compuesto de selenio. Dichos tres compuestos se pueden seleccionar de las siguientes combinaciones: a) alcohol propargílico, morfolina, dióxido de selenio; b) alcohol propargílico, morfolina, ácido isoascórbico; y c) morfolina, ácido isoascórbico, dióxido de selenio; en los que la tasa de corrosión inducida por una solución salina se reduce usando dicho inhibidor de la corrosión de acuerdo con la invención hasta aproximadamente 25 mpy o inferior. En un modo de realización preferente de la invención, el uso de dicha mezcla comprende además mezclar una amina en dicha mezcla de inhibidor o en dicha salmuera. En el uso de la invención, el inhibidor de la corrosión comprende un compuesto de antimonio y una combinación de compuestos seleccionados de: a) alcohol propargílico, morfolina, dióxido de selenio, ácido isoascórbico; y b) alcohol propargílico, morfolina, dióxido de selenio, hexamina; en el que la tasa de corrosión inducida por una solución salina se reduce por el inhibidor de la corrosión usado de acuerdo con la invención hasta aproximadamente 10 mpy o inferior. En el uso de acuerdo con la invención, el inhibidor de la corrosión es esencialmente un inhibidor sin azufre. En dicho uso de la invención, el inhibidor de la corrosión se introduce en una solución salina induciendo corrosión, comprendiendo dicha solución salina, típicamente, sales seleccionadas de bromuro de cinc, cloruro de cinc, bromuro de calcio, cloruro de calcio, y mezclas de los mismos. En dicho uso, el inhibidor de la corrosión es eficaz en inhibir o reducir la tasa de corrosión en soluciones salinas incorporadas en explotación de hidrocarburos, terminación, producción y acondicionamiento, y en sistemas de refrigeración de absorción. El uso de la invención comprende una inhibición de corrosión eficaz en soluciones salinas a temperaturas elevadas.

La invención además se refiere a una solución salina que comprende un inhibidor de la corrosión como se describe anteriormente, en la que la corrosión inducida por dicha solución salina se reduce esencialmente por dicho inhibidor de la corrosión. Una solución salina de acuerdo con la invención, que tiene normalmente una densidad de desde 5 aproximadamente 1,20 hasta aproximadamente 2,65 g/cm³, comprende preferentemente bromuro de cinc, cloruro de cinc, bromuro de calcio, cloruro de calcio, y mezclas de los mismos. La solución salina de la invención se incorpora normalmente en tecnologías asociadas con la explotación de hidrocarburos, terminación, producción y acondicionamiento, y sistemas de refrigeración de absorción. Una solución salina de acuerdo con la invención es 10 eficaz en inhibir la corrosión o reducir la tasa de corrosión inducida por fluidos de salmueras pesadas a temperaturas elevadas. Dicha solución salina comprende un inhibidor de la corrosión que es esencialmente un inhibidor sin azufre. Dicha solución salina puede comprender además una amina.

La invención proporciona un procedimiento de inhibición de la corrosión de metal en un fluido de salmueras pesadas, que comprende mezclar en dicho fluido un compuesto de antimonio, y dos o más compuestos seleccionados de al 15 menos dos de las cuatro familias siguientes: i. morfolina y derivados de morfolina; ii. alcoholes acetilénicos; iii. derivados de ácido ascórbico; y iv. compuestos de selenios; en el que dichos dos o más compuestos seleccionados pertenecen al menos a dos de dichas cuatro familias. La invención también se refiere a una formulación para su uso en la inhibición de corrosión de metal en fluidos de salmueras pesadas, que comprende un compuesto de antimonio, y al menos dos compuestos seleccionados al menos de dos de las cuatro familias de compuestos siguientes: i. 20 morfolina y derivados de morfolina; ii. alcoholes acetilénicos; iii. derivados de ácido ascórbico; y iv. compuestos de selenio. Por tanto, la invención se refiere a un procedimiento de inhibición de la corrosión de metal en soluciones salinas acuosas concentradas, que comprende añadir junto con un compuesto de antimonio, al menos otros dos compuestos, a concentraciones relativamente bajas, a la solución, en las que dichos compuestos pertenecen a dichas familias de compuestos. A veces puede ser útil la inclusión de una amina. Dichas soluciones salinas se 25 pueden combinar, en varias situaciones, con, sin limitarse a esto, litio, sodio, potasio, calcio, cinc, cloruros, bromuros, acetatos, y formiatos, y más típicamente comprenderá calcio o cinc como catión, y cloruro o bromuro como anión. Dichas soluciones salinas, o fluidos de salmueras pesadas, como se denominan en este contexto de manera intercambiable en esta solicitud, normalmente, tendrán densidades de 1,20 a 2,65 g/cm³. Dicho compuesto de antimonio es preferentemente un haluro de antimonio, tal como cloruro de antimonio (SbCl₃) o bromuro de antimonio (SbBr₃). Dicho derivado de morfolina puede comprender, por ejemplo, derivados de alquilmorfolina, dicho alcohol acetilénico puede comprender, por ejemplo, derivados de propino o butino, dicho derivado de ácido ascórbico es preferentemente un isómero o una sal de ácido ascórbico. Dicho compuesto de selenio puede comprender una sal u óxido de selenio. Opcionalmente, la amina incluible puede comprender, por ejemplo, una 30 amina terciaria tal como hexamina.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que las mezclas que contienen un compuesto de antimonio junto con varias combinaciones de compuestos de morfolina, compuestos de antimonio, alcoholes acetilénicos, 35 derivados de ácido ascórbico, y compuestos de selenio, proporcionan una buena protección contra la corrosión para superficies metálicas de aparatos que están en contacto con salmueras y fluidos de trabajo, a concentraciones relativamente bajas. Las mezclas que inhiben la corrosión de la invención son útiles, en particular, para soluciones salinas de salmueras pesadas que contienen bromuro de bromuro de cinc y cloruro de cinc, y en especial cuando se usan a temperaturas elevadas. La protección contra la corrosión sigue siendo fuerte a esas temperaturas altas que se pueden dar en procedimientos tales como explotación de hidrocarburos, terminación, producción y acondicionamiento, así como en sistemas de refrigeración de absorción. La presente invención se basa además en 40 especial en el descubrimiento de que cuando se combinan en las proporciones correctas, dichos compuestos mencionados anteriormente proporcionan una protección sinérgicamente potenciada para superficies metálicas que están en contacto con una solución salina, en particular con una solución concentrada que contiene bromuro de cinc que se modificó apropiadamente añadiendo dichas mezclas sinérgicas.

Como se describirá con mayor detalle a continuación, los compuestos seleccionados entre cuatro familias de 50 compuestos se introdujeron conjuntamente en soluciones acuosas concentradas junto con compuestos de antimonio para formar las mezclas de inhibición de la corrosión de la presente invención que se van a someter a prueba. En consecuencia, se obtuvieron tasas de inhibición de la corrosión variables, dependiendo de la selección de compuestos, y de sus concentraciones. Estas pruebas permitieron tanto establecer la reducción en la tasa de corrosión para cada mezcla como diagnosticar el efecto sinérgico que tiene lugar en la adición de un compuesto de 55 una determinada familia en comparación con una mezcla de referencia. Como se demostrará, las mezclas usadas para la inhibición de la corrosión redujo significativamente la tasa de corrosión hasta sólo varios mpy en determinados casos.

La invención se refiere a una mezcla anticorrosiva de compuestos que contienen un compuesto de antimonio y al 60 menos dos compuestos seleccionados de las familias de compuestos siguientes: i) morfolina y derivados de morfolina; ii) alcoholes acetilénicos; iii) derivados de ácido ascórbico; y iv) compuestos de selenio. Se pueden producir varias combinaciones de inhibición de la corrosión eficaces a partir de los compuestos que pertenecen a dichas familias, estando todos incluidos dentro del espíritu de la presente invención. Una combinación de 65 compuestos dentro del alcance de la invención puede comprender más de un compuesto de una familia. Un inhibidor de la corrosión de acuerdo con la invención se usa preferentemente en una solución que comprende una salmuera

seleccionada de bromuro de cinc, cloruro de cinc, bromuro de calcio, cloruro de calcio, y mezclas de los mismos. Dicho metal protegido se puede seleccionar, por ejemplo, de aceros al carbono, aceros aleados con cromo, y aceros inoxidables de varios tipos. El inhibidor de la invención reduce la tasa de corrosión inducida por dicha solución salina por debajo de 40 mpy, preferentemente por debajo de 25 mpy, y aún más preferentemente por debajo de 10 mpy.

5 Varias combinaciones de los compuestos de acuerdo con la invención pueden proporcionar en varios entornos una inhibición anticorrosiva que comprende valores por debajo de 5 mpy. Dicho compuesto de antimonio es preferentemente un haluro de antimonio, tal como cloruro de antimonio o bromuro de antimonio. Dicho derivado de morfolina puede comprender, por ejemplo, opcionalmente morfolina sustituida (por motivos de brevedad, el término "derivado de morfolina" se puede usar para "morfolina o su derivado"), dicho alcohol acetilénico puede comprender, por ejemplo, derivado de propino, tal como 2-metil-3-butin-2-ol, 4-metil-1-pentin-3-ol, 1-hexin-3-ol, 4-etil-1-octin-3-ol, alcohol propargílico, alcoholes propargílicos alcoxilados, bencilbutinol, 1-etinilciclohexanol, 5-decino-4,7-diol, y mezclas de los mismos. Dicho derivado de ácido ascórbico es preferentemente un isómero o una sal de ácido ascórbico. Opcionalmente, la amina incluíble puede comprender, por ejemplo, una amina terciaria tal como hexamina.

15 La invención proporciona una formulación para añadirse a salmueras para inhibir la tasa de corrosión, formulación que puede ser una solución concentrada o una suspensión de dichos compuestos de las cuatro familias mencionadas. De forma alternativa, dicha formulación puede ser un sólido que comprende dichos compuestos.

20 Se entiende que dichos compuestos pueden estar presentes en diversas consistencias en una mezcla o formulación eficaz, y que pueden interactuar o incluso reaccionar en la mezcla para formar aductos o sales o complejos u otros productos de tales interacciones; las palabras mezcla y formulación se usan de manera intercambiable en ese contexto.

25 En un modo de realización preferente de la invención, el inhibidor de la corrosión de la invención comprende una combinación de compuestos seleccionados de bromuro de antimonio, cloruro de antimonio, morfolina, alcohol propargílico, ácido isoascórbico, hexamina, y dióxido de selenio. Dicho inhibidor comprende al menos tres compuestos seleccionados de tres familias de compuestos diferentes. En un modo de realización preferente, el inhibidor de la invención comprende una combinación seleccionada del grupo de tripletes de compuestos que
30 consiste en bromuro de antimonio, alcohol propargílico, y morfolina; bromuro de antimonio, morfolina, y ácido isoascórbico; bromuro de antimonio, alcohol propargílico, y ácido isoascórbico; y bromuro de antimonio, alcohol propargílico, y dióxido de selenio. En otro modo de realización preferente de la invención, el inhibidor anticorrosivo puede comprender cuatro compuestos seleccionados del grupo de cuatripletas de compuestos que consiste en bromuro de antimonio, alcohol propargílico, morfolina, dióxido de selenio; bromuro de antimonio, alcohol propargílico,
35 morfolina, ácido isoascórbico; y bromuro de antimonio, morfolina, ácido isoascórbico, dióxido de selenio. Un inhibidor de acuerdo con la invención puede comprender más de cuatro compuestos seleccionados de compuestos de antimonio y dichas cuatro familias de compuestos. En un modo de realización preferente de la invención, el inhibidor es un quintuplete de compuestos que consiste en bromuro de antimonio, alcohol propargílico, morfolina, dióxido de selenio, y ácido isoascórbico. En otro modo de realización, el inhibidor en un quintuplete de compuestos que
40 consiste en bromuro de antimonio, alcohol propargílico, morfolina, dióxido de selenio, y hexamina. Se entiende que otras combinaciones, que comprenden posiblemente dos o más materiales que pertenecen a la misma familia, pueden ser útiles en varias aplicaciones prácticas.

45 Los ejemplos preferentes de mezclas que comprenden dichas combinaciones de inhibición de la corrosión, se describirán ahora con mayor detalle.

Descripción de los modos de realización preferidos

50 Para ilustrar más plenamente la presente invención, se presentan posteriormente varios ejemplos no limitantes. En la determinación de la tasa de corrosión mostrada en los siguientes ejemplos, se aclararon en acetona probetas de corrosión C-4130 de acero dulce, se secaron y se pesaron con una aproximación de 0,1 mg. Se colocaron una o dos probetas en un recipiente de vidrio que contiene 125 ml o 250 ml del fluido de prueba para proporcionar de este modo una proporción de volumen con respecto al área de superficie de 3,1 ml por cm² (20 ml por pulg. cuad.) o en 200 ml del fluido de prueba para proporcionar de este modo una proporción de volumen con respecto al área de
55 superficie de 7,1 ml por cm² (45,6 ml por pulg. cuad.). El recipiente de vidrio que contiene las probetas y el fluido de prueba se colocó en una célula de envejecimiento y se presurizó hasta 35kPa (500 psi) con un medio inerte tal como nitrógeno. A continuación, se colocó la célula en un horno a la temperatura deseada durante el periodo de prueba requerido. Cuando no se indicó de otro modo, la temperatura fue de 177 °C (350 °F) y la duración de la prueba fue de 7 días. Después del envejecimiento, se retiraron las probetas de la célula, se cepillaron y se aclararon
60 secuencialmente en agua caliente y acetona. Después se secaron, se volvieron a pesar con una aproximación de 0,1 mg y se calculó la pérdida de peso. Para los cálculos de la tasa de corrosión se usó la fórmula dada a continuación:

mpy = 534 W/DAT

65 donde:

mpy = tasa de corrosión en milipulgadas por año

W = pérdida de peso, mg

5 D = densidad de la probeta, g/cm³

A = área de la probeta, pulg cuad.

10 T = tiempo de exposición (envejecimiento), h

15 Como se menciona anteriormente, se usaron compuestos de antimonio y compuestos de cuatro familias en la preparación de las mezclas de inhibición de la corrosión, a saber morfolina y derivados de morfolina, alcoholes acetilénicos, derivados de ácido ascórbico tales como isómeros o sales, y compuestos de selenio, usando también opcionalmente aminas. Sin limitarse a ellos, los siguientes compuestos se pueden incluir en las mezclas de inhibición: morfolina opcionalmente sustituida, cloruro de antimonio, bromuro de antimonio, trióxido de antimonio, tartrato de potasio y antimonio, tartrato de antimonio, alcohol propargílico, 2-metil-3-butin-2-ol, 4-metil-1-pentin-3-ol, 1-hexin-3-ol, 4-etil-1-octin-3-ol, alcohol propargílico, alcoholes propargílicos alcoxilados, bencilbutinol, 1-etilniclohexanol, 5-decino-4,7-diol, ácido isoascórbico, ácido ascórbico, hexamina, dióxido de selenio, y cloruro de selenio.

20 Las composiciones de inhibición de la corrosión eficaces se pueden obtener combinando los diferentes compuestos detallados anteriormente, en particular morfolina, cloruro de antimonio o bromuro de antimonio, alcohol propargílico, ácido isoascórbico, y dióxido de selenio, posiblemente con adición de una amina tal como hexamina.

25 En un aspecto de la presente invención se proporciona una composición de componentes para inhibir la corrosión en soluciones salinas. Ejemplos particulares de tales composiciones de tres componentes son como viene a continuación:

30 - Una composición que contiene SbBr₃, alcohol propargílico, y dióxido de selenio.

- Una composición que contiene morfolina, SbBr₃, y alcohol propargílico.

- Una composición que contiene SbBr₃, alcohol propargílico, y ácido isoascórbico.

35 En otro aspecto más, la presente invención proporciona una composición de cuatro componentes para inhibir la corrosión en soluciones salinas. Ejemplos particulares de tales composiciones de cuatro componentes son como viene a continuación:

40 - Una composición que contiene morfolina, SbBr₃, alcohol propargílico, y ácido isoascórbico.

- Una composición que contiene morfolina, SbBr₃, alcohol propargílico, y dióxido de selenio.

- Una composición que contiene morfolina, SbBr₃, ácido isoascórbico, y dióxido de selenio.

45 En otro aspecto más, la presente invención proporciona una composición para inhibir la corrosión en soluciones salinas que comprende más de cuatro componentes. Ejemplos particulares de tales composiciones son como viene a continuación:

50 - Una composición que contiene morfolina, SbBr₃, alcohol propargílico, dióxido de selenio, y hexamina.

- Una composición que contiene morfolina, SbBr₃, alcohol propargílico, ácido isoascórbico, y dióxido de selenio.

Desde el punto de vista de la inhibición de la corrosión, normalmente el bromuro de antimonio se puede reemplazar por cloruro de antimonio.

55 Una combinación adecuada de al menos tres componentes seleccionados de compuestos de antimonio y las cuatro familias de acuerdo con la invención pueden proporcionar el inhibidor de la corrosión deseado para varias situaciones prácticas, como un experto en la técnica apreciará.

60 En un modo de realización preferente de la invención, se inhibe una solución salina que contiene bromuro de cinc de un 10 % en peso a un 82 % en peso, preferentemente de un 30 % en peso a un 78 % en peso, y/o bromuro de calcio de un 1 % en peso a un 56 % en peso, preferentemente de un 15 % en peso a un 35 % en peso, y/o bromuro de calcio de un 0 % en peso a un 20 % en peso por un inhibidor de la corrosión que comprende dos o más compuestos seleccionados de los grupos i. a iv. definidos anteriormente, en la que dicha solución salina contiene preferentemente menos de un 1 % en peso de dichos compuestos, por ejemplo menos de un 0,8 % en peso, preferentemente 0,5 % en peso o menos. Dichos compuestos que constituyen el inhibidor pueden estar presentes en

la salmuera en cantidades, por ejemplo, de desde 50 ppm hasta un 0,5 % en peso. Preferentemente, dicho inhibidor de la corrosión reduce la tasa de corrosión de acero, incluso a temperaturas elevadas, en el que dicho acero puede ser, por ejemplo, acero al carbono, o acero aleado con cromo, tal como acero al cromo al 13 % (aleación 410).

5 En otro modo de realización más de la invención, se inhibe una solución salina que contiene bromuro de cinc de un 10 % en peso a un 82 % en peso, preferentemente de un 30 % en peso a un 78 % en peso, y/o bromuro de calcio de un 1 % en peso a un 56 % en peso, preferentemente de un 15 % en peso a un 35 % en peso, y/o cloruro de calcio de un 0 % en peso a un 20 % en peso por un inhibidor de la corrosión que comprende dióxido de selenio, cuando
10 está en contacto a 177 °C con acero al carbono usado en la instalación de yacimientos petrolíferos, en la que no se añade más de la mitad de un porcentaje de cada uno de dichos componentes seleccionados de dichas cuatro familias en forma sólida o bien disueltos en un disolvente orgánico o acuoso adecuado. El experto en la técnica es el que elige la dosificación de inhibidor más eficaz para la composición de solución salina y la temperatura específica de uso. En una variación del modo de realización mencionado anteriormente, el efecto anti-corrosión se aumenta de forma sinérgica adicionalmente por la adición de no más de un 1 % en peso, preferentemente no más de un 0,4 %
15 en peso de una solución de 1:20 peso por peso (p/p) de cloruro de antimonio en alcohol propargílico. Aquí, además, el experto en la técnica es el que elige la dosificación de inhibidor más eficaz para la composición de solución salina y la temperatura específica de uso.

20 Las soluciones salinas que se inhiben por corrosión se pueden preparar introduciendo y mezclando los componentes en cualquier orden. Por ejemplo, un procedimiento para la preparación de una salmuera inhibida puede comprender introducir una solución acuosa o no acuosa concentrada de algunos de los compuestos de inhibición en la salmuera, o el procedimiento también puede comprender introducir sólidos o líquidos en la salmuera. Uno o más de los compuestos de inhibición pueden servir como medio de suspensión o solubilización para uno o más de otros compuestos de inhibición.

25 En un modo de realización particular de la presente invención, las soluciones salinas que inhiben la corrosión pueden comprender cualquiera de bromuro de cinc, cloruro de cinc, bromuro de calcio, cloruro de calcio y mezclas de los mismos, y cualquiera de las composiciones detalladas anteriormente.

30 Los siguientes ejemplos 1-7 demuestran el efecto sinérgico observado en mezclas de inhibición de la corrosión particulares introducidas en soluciones salinas de bromuro de cinc y bromuro de calcio y sometidas a prueba de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Los componentes de inhibición de la corrosión en estas mezclas se seleccionan de morfolina, cloruro de antimonio o bromuro de antimonio, alcohol propargílico, ácido isoascórbico, hexamina, y dióxido de selenio, y las mezclas sometidas a prueba, tanto si se incorpora sólo parte de
35 los componentes o todo, se compararon con un ejemplo de referencia en el que no se introdujo el compuesto de inhibición de la corrosión.

Se empleó el procedimiento descrito anteriormente con una solución salina de 18,2 ppg (libras por galón, 0,031 m³-kg) preparada con un 44,3 % en peso de bromuro de cinc y un 25,8 % en peso de bromuro de calcio. Las
40 probetas eran de acero al carbono C-4130, la temperatura de 350 °F, la presión de 500 psi (3,4·10⁶ Pa) y la duración de la exposición de 168 horas.

Los experimentos que se diseñaron para buscar cualquier agrietamiento por influencia ambiental (EAC) usaron probetas dobladas en U que se prepararon como se recomienda en ASTM n.º GM 58 de aceros inoxidables 309, 310
45 y 410 y se expusieron durante 1 semana a 177 °C (350 °F) a la solución salina de 18,2 ppg que inhibe de forma sinérgica citada. No se observaron signos de agrietamiento en ninguna de las probetas mencionadas después del envejecimiento.

Ejemplo 1

50 Ejemplo de referencia (1 mpy = 0,025 mmpy)

En primer lugar, se sometió a prueba la inhibición de corrosión para una solución salina en blanco. La tasa de
55 corrosión fue de 46,2 mpy.

A continuación se sometieron a prueba por separado tres componentes seleccionados de morfolina, compuesto de antimonio, y alcohol propargílico. En el presente documento, la tabla 1 muestra que el uso de un componente descendió la tasa de corrosión hasta 37 - 43 mpy. Una cantidad pequeña de cloruro de antimonio (100 - 200 ppm) y alcohol propargílico dio como resultado una pequeña disminución en la tasa de corrosión hasta 41 - 45 mpy. Una
60 cantidad mayor de bromuro de antimonio (500 ppm) y alcohol propargílico dio como resultado una disminución mayor en la tasa de corrosión, hasta 30 mpy.

Tabla 1

Tasa de corrosión (mpy)	Morfolina (% en peso)	SbBr ₃ (ppm)	SbCl ₃ (ppm)	Alcohol propargílico (% en peso)
-------------------------	-----------------------	-------------------------	-------------------------	----------------------------------

46,2	-	-	-	-
42,5	0,25	-	-	-
46,2	-	-	-	-
42,5	0,25	-	-	-
37,0	-	2500	-	-
41,9	-	-	-	0,25
30,1	-	500	-	0,2
40,8	-	-	100	0,2
45,3	-	-	200	0,2

Ejemplo 2

Mezcla de tres componentes

5

Se sometió a prueba una mezcla de tres componentes para determinar la disminución en la tasa de corrosión. La combinación de morfolina + alcohol propargílico + ácido isoascórbico no tuvo efecto sobre la tasa de corrosión pero otras combinaciones de tres componentes dio como resultado disminuciones en la tasa de corrosión. El uso de compuestos de antimonio junto con morfolina y alcohol propargílico, alcohol propargílico y ácido isoascórbico, o bien morfolina y ácido isoascórbico, dio como resultado valores de la tasa de corrosión significativamente reducidos inferiores a 15 mpy, y en determinados casos inferiores a 10 mpy, como se puede apreciar en la tabla 2 a continuación.

10

Tabla 2

Tasa de corrosión (mpy)	Morfolina (% en peso)	SbBr ₃ (ppm)	SbCl ₃ (ppm)	Alcohol propargílico (% en peso)	Ácido isoascórbico (% en peso)
47,5	0,3	-	-	0,2	0,5
45,0	0,3	-	-	0,2	0,5
26,8	0,3	-	100	0,2	-
27,5	0,3	-	100	0,2	-
18,0	-	-	100	0,2	0,5
31,7	-	-	100	0,2	0,5
12,5	0,3	150	-	-	0,4
11,0	0,3	150	-	-	0,5
8,1	0,3	150	-	-	0,5
13,9	0,3	150	-	-	0,5
15,5	0,3	150	-	-	0,5
10,9	0,3	150	-	-	0,6
12,6	0,3	-	100	-	0,5
13,8	0,3	-	100	-	0,5
9,6	0,3	-	100	-	0,5
10,2	0,3	-	100	-	0,5

15

En base a los resultados anteriores, se elaboraron las siguientes conclusiones con respecto a las diferentes combinaciones anteriores:

20

- a) morfolina + alcohol propargílico + ácido isoascórbico tuvo poco efecto sobre la tasa de corrosión.
- b) morfolina + cloruro de antimonio + alcohol propargílico disminuyó la tasa de corrosión hasta 27-28 mpy.

c) cloruro de antimonio + alcohol propargílico + ácido isoascórbico disminuyó la tasa de corrosión hasta 18-32 mpy.

d) morfolina + bromuro de antimonio o cloruro de antimonio + ácido isoascórbico disminuyó la tasa de corrosión hasta 8-16 mpy.

5

Ejemplo 3

Mezcla de cuatro componentes

10 Se sometió a prueba una mezcla de cuatro componentes, que consistía en morfolina, cloruro de antimonio, alcohol propargílico, y ácido isoascórbico y dio como resultado una tasa de corrosión muy baja (3-6 mpy).

Tabla 3

Tasa de corrosión (mpy)	Morfolina (% en peso)	SbCl ₃ (ppm)	Alcohol propargílico (% en peso)	Ácido isoascórbico (% en peso)
3,1	0,3	100	0,2	0,5
3,2	0,3	100	0,2	0,5
5,5	0,3	100	0,2	0,5
5,2	0,3	100	0,2	0,5

15 **Ejemplo 4**

Uso de dióxido de selenio

20 Se sometió a prueba el efecto positivo de dióxido de selenio solo y en una combinación de tres componentes con bromuro de antimonio y alcohol propargílico. La tabla 4 muestra que el uso de dióxido de selenio por sí solo disminuyó la tasa de corrosión ligeramente hasta 40 mpy. La combinación de dióxido de selenio + bromuro de antimonio + alcohol propargílico dio como resultado una tasa de corrosión mucho menor (11 mpy) que la combinación de bromuro de antimonio y alcohol propargílico (30 mpy).

25 Tabla 4

Tasa de corrosión (mpy)	SeO ₂ (ppm)	SbBr ₃ (ppm)	Alcohol propargílico (% en peso)
40,4	2500	-	-
42,5	-	-	-
37,0	-	2500	-
41,9	-	-	0,25
30,1	-	500	0,2
11,1	250	250	0,2

Ejemplo 5

Mezcla de cuatro componentes

30 Se sometieron a prueba cuatro componentes, elegidos de dióxido de selenio, morfolina, bromuro de antimonio, alcohol propargílico, y ácido isoascórbico. Los resultados de tasa de corrosión se resumen en la tabla 5 a continuación.

35 Tabla 5

Tasa de corrosión (mpy)	SeO ₂ (ppm)	Morfolina (% en peso)	SbBr ₃ (ppm)	Alcohol propargílico (% en peso)	Ácido isoascórbico (% en peso)
8,7	100	0,2	150	-	0,4
17,0	150	0,2	150	-	0,4
9,6	250	0,2	250	0,2	-
10,4	100	0,2	150	0,2	-

6,9	100	0,2	150	0,2	-
17,2	50	0,15	120	0,2	-
19,4	50	0,15	120	0,2	-
15,3	50	0,15	120	0,2	-
35,0	50	0,15	45	0,2	-

Los resultados para este conjunto de pruebas se pueden resumir como sigue:

5 dióxido de selenio + morfolina + bromuro de antimonio + ácido isoascórbico dio como resultado una tasa de corrosión de 9 - 17 mpy;

10 dióxido de selenio + morfolina + bromuro de antimonio + alcohol propargílico dio como resultado una tasa de corrosión que disminuyó desde 35 mpy hasta 7 mpy, a medida que se incrementaron las cantidades de morfolina y bromuro de antimonio.

Ejemplo 6

Mezcla de cinco componentes

15 Se sometió a prueba una mezcla de cinco componentes que consistía en dióxido de selenio, morfolina, bromuro de antimonio, alcohol propargílico, y ácido isoascórbico. Las tasas de corrosión se resumen en la tabla 6, que muestra una tasa de corrosión baja de 9,7 mpy, que disminuye hasta un valor de tan sólo 3,5, cuando se ajusta además morfolina y ácido isoascórbico.

20 Tabla 6

Tasa de corrosión (mpy)	SeO ₂ (ppm)	Morfolina (% en peso)	SbBr ₃ (ppm)	Alcohol propargílico (% en peso)	Ácido isoascórbico (% en peso)
9,7	100	0,2	150	0,2	0,15
3,5	100	0,15	150	0,2	0,4

Ejemplo 7

Mezcla de cinco componentes, que introduce hexamina

25 Se añadió hexamina a una mezcla de cuatro componentes que consistía en dióxido de selenio, morfolina, bromuro de antimonio, y alcohol propargílico. La tasa de corrosión disminuyó desde 10,4 mpy hasta 5,7 mpy.

Tabla 7

Tasa de corrosión (mpy)	SeO ₂ (ppm)	Morfolina (% en peso)	SbBr ₃ (ppm)	Alcohol propargílico (% en peso)	Hexamina (ppm)
10,4	100	0,2	150	0,2	-
5,7	100	0,2	150	0,2	150

30

Sumario

Al resumir los resultados obtenidos para las diferentes combinaciones sometidas a prueba para determinar la inhibición de la corrosión, se pueden elaborar las siguientes conclusiones (los valores de mpy se refieren a 350 °F):

35 Los inhibidores de la corrosión sin azufre para descender la tasa de corrosión por debajo de 30 mpy pueden contener, por ejemplo, a) compuesto de antimonio, y alcohol propargílico; o b) compuesto de antimonio, alcohol propargílico, y morfolina; o c) compuesto de antimonio, alcohol propargílico, y ácido isoascórbico.

40 Los inhibidores de la corrosión para descender la tasa de corrosión por debajo de 25 mpy pueden contener d) compuesto de antimonio, morfolina, y ácido isoascórbico; e) compuesto de antimonio, alcohol propargílico, y dióxido de selenio; o f) compuesto de antimonio, morfolina, dióxido de selenio, y ácido isoascórbico.

45 Los inhibidores de la corrosión que pueden descender la tasa de corrosión por debajo de 10 mpy pueden contener g) compuesto de antimonio, alcohol propargílico, morfolina, y ácido isoascórbico; o h) compuesto de antimonio, alcohol propargílico, morfolina, y dióxido de selenio i) compuesto de antimonio, alcohol propargílico, morfolina, dióxido de

selenio, y ácido isoascórbico; o j) compuesto de antimonio, alcohol propargílico, morfolina, dióxido de selenio, y hexamina.

5 La tabla 8 muestra las conclusiones anteriores sobre las tasas de corrosión, denotando la presencia de un compuesto por 'x'. SbX_3 puede ser $SbCl_3$ o $SbBr_3$.

Tabla 8

	Tasa de corrosión (mpy)	SbX_3	Alcohol propargílico	Morfolina	Ácido isoascórbico	SeO_2	Hexamina
a	<30	x	x				
b	<30	x	x	x			
c	<30	x	x		x		
d	<20	x		x	x		
e	<20	x	x			x	
f	<20	x		x	x	x	
p	<10	x	x	x	x		
h	<10	x	x	x		x	
i	<10	x	x	x	x	x	
j	<10	x	x	x		x	x

10 Además de las mezclas sometidas a prueba anteriormente, se prepararon mezclas salinas acuosas con inhibidores de acuerdo con recetas de la técnica anterior pero no produjeron tasas de corrosión bajas o bien mostraron características desfavorables (tales como superficie no deseada y fenómenos de interfase).

15 Un experto en la técnica utilizará el potencial de la invención, lo que puede proporcionar una composición anticorrosiva para varias situaciones, teniendo en cuenta la tasa de corrosión deseada, fenómenos distintos de corrosión, comportamiento de la salmuera inhibida, condiciones físicas durante el uso destinado (temperatura, presión, componentes químicos adicionales del entorno; etc.), así como otros aspectos, incluyendo aspectos económicos, ambientales, y de seguridad. Por ejemplo, algunas aplicaciones específicas requerirán valores de mpy muy bajos, otras pueden necesitar costes bajos aunque se realicen con valores de mpy relativamente altos, aprovechando la flexibilidad permitida por la invención. Dicha variedad de aspectos prácticos afectará a la selección de los productos químicos y sus cantidades efectuadas de acuerdo con la invención por un experto.

20 Aunque los ejemplos de la invención se han descrito con fines de ilustración, será evidente que se pueden llevar a cabo muchas modificaciones, variaciones y adaptaciones por los expertos en la técnica, sin exceder el alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un inhibidor de la corrosión a base de antimonio para reducir la corrosión de metal inducida por soluciones salinas, que comprende un compuesto de antimonio y al menos dos compuestos seleccionados de al menos dos de las cuatro familias de compuestos:
- 5
- i. morfolina y derivados de morfolina;
- ii. alcoholes acetilénicos;
- 10
- iii. derivados de ácido ascórbico; y
- iv. compuestos de selenio.
- 15
2. Un inhibidor de la corrosión de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha solución salina comprende una sal seleccionada de bromuro de cinc, cloruro de cinc, bromuro de calcio, cloruro de calcio, y mezclas de los mismos.
3. Un inhibidor de la corrosión de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho metal se selecciona de aceros al carbono y aceros aleados con cromo.
- 20
4. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 1, que reduce la tasa de corrosión inducida por dicha solución salina hasta por debajo de 1 mmpy (40 mpy).
5. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 4, que reduce la tasa de corrosión inducida por dicha solución salina hasta por debajo de 0,64 mmpy (25 mpy).
- 25
6. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 5, que reduce la tasa de corrosión inducida por dicha solución salina hasta por debajo de 0,25 mmpy (10 mpy).
- 30
7. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 6, que reduce la tasa de corrosión inducida por dicha solución salina hasta por debajo de 0,13 mmpy (5 mpy).
8. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de antimonio se selecciona de bromuro de antimonio y cloruro de antimonio.
- 35
9. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho alcohol acetilénico se selecciona de alcohol 2-propínico y alcoholes 2-propínicos sustituidos.
10. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho derivado ascórbico se selecciona de ácido ascórbico, ácido isoascórbico, y sales de los mismos.
- 40
11. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de selenio se selecciona de óxido de selenio y sales de selenio.
- 45
12. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un compuesto de antimonio y dos compuestos seleccionados de dos familias diferentes de dichas cuatro familias.
13. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende un compuesto de antimonio y dos compuestos seleccionados de morfolina, alcohol propargílico, ácido isoascórbico, ácido ascórbico, y dióxido de selenio.
- 50
14. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dichos dos compuestos comprenden una combinación seleccionada de:
- alcohol propargílico, morfolina;
- 55
- morfolina, ácido isoascórbico;
- alcohol propargílico, ácido isoascórbico; y
- 60
- alcohol propargílico, dióxido de selenio.
15. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un compuesto de antimonio y tres compuestos seleccionados de tres familias diferentes de dichas cuatro familias.
- 65
16. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 15, en el que dichos tres compuestos comprenden una combinación seleccionada de:

alcohol propargílico, morfolina, dióxido de selenio;

5 alcohol propargílico, morfolina, ácido isoascórbico; y
morfolina, ácido isoascórbico, dióxido de selenio.

10 17. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un compuesto de antimonio y al menos un compuesto de cada una de dichas cuatro familias.

18. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 17, que comprende alcohol propargílico, morfolina, dióxido de selenio, y ácido isoascórbico.

15 19. Un inhibidor de la corrosión basado en antimonio de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende esencialmente una mezcla sin azufre.

20. Un inhibidor de la corrosión basado en antimonio de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además una amina.

20 21. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 20, que comprende alcohol propargílico, morfolina, dióxido de selenio, y hexamina.

25 22. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 1, que es eficaz en inhibir la corrosión o reducir la tasa de corrosión en soluciones salinas usadas en explotación de hidrocarburos, en fluidos de terminación, fluidos de obturador, fluidos de acondicionamiento, y en sistemas de refrigeración de absorción.

23. Un inhibidor de acuerdo con la reivindicación 1, eficaz en inhibir la corrosión o reducir la tasa de corrosión en fluidos de salmueras pesadas a temperaturas elevadas.

30 24. Una solución salina que comprende un inhibidor de la corrosión como se reivindica en la reivindicación 1, y una sal seleccionada de bromuro de cinc, cloruro de cinc, bromuro de calcio, cloruro de calcio y mezclas de los mismos, en la que la corrosión inducida por dicha sal se reduce esencialmente por dicho inhibidor de la corrosión.

35 25. Una solución salina de acuerdo con la reivindicación 24, que tiene una densidad de desde 1,20 hasta 2,65 g/cm³.

26. Un procedimiento de inhibición de la corrosión de metal en un fluido de salmueras pesadas, que comprende mezclar en dicho fluido un compuesto de antimonio, y dos o más compuestos seleccionados de al menos dos de las cuatro familias de compuestos siguientes:

40 i. morfolina y derivados de morfolina;

ii. alcoholes acetilénicos;

45 iii. derivados de ácido ascórbico; y

iv. compuestos de selenio;

50 27. Una formulación para su uso en inhibir la corrosión de metal en fluidos de salmueras pesadas, que comprende un inhibidor de la corrosión basado en antimonio de acuerdo con la reivindicación 1, siendo la formulación una solución concentrada o suspensión, o un sólido.