УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **117131** (13) **C2**

(51) МПК
C09K 8/54 (2006.01)
C23F 11/14 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ЕКОНОМІЧНОГО РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **a 2015 11858**

(22) Дата подання заявки: **05.05.2014**

(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **25.06.2018**

(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **P.403749, P.403752**

(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **02.05.2013, 02.05.2013**

(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **PL, PL**

(41) Публікація відомостей про заявку: **10.03.2016, Бюл.№ 5**

(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.06.2018, Бюл.№ 12**

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору PCT: **PCT/PL2014/000047, 05.05.2014**

(72) Винахідник(и):
Ґаздзік Барбара (PL),
Пайда Міхал (PL),
Мазела Войціех (PL),
Зіеміаньскі Лешек (PL),
Скрєнт Івона (PL),
Птак Стефан (PL),
Зеґармістш Ева (PL),
Соха Міечіслав (PL)

(73) Власник(и):
ІНСТИТУТ НАФТИ І ҐАЗУ - ПАНСТВОВИ ІНСТИТУТ БАДАВСЗИ,
ul. Lubicz 25A, PL-31-503 Kraków, Poland (PL)

(74) Представник:
Ортинська Марія Юріївна, реєстр. №358

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
AU 458663 B2, 17.02.1975
US 2646399 A, 21.07.1953
US 6395225 B1, 28.05.2002
US 3629104 A, 21.12.1971
US 2005/156137 A1, 21.07.2005
US 2878234 A, 17.03.1959
US 2889193 A, 02.06.1959
US 3390085 A, 25.06.1968

UA 117131 C2

(54) ІНГІБІТОР КОРОЗІЇ ДЛЯ ЗАХИСТУ ВИДОБУВНОГО УСТАТКУВАННЯ, ТРУБОПРОВОДІВ ДЛЯ ТРАНСПОРТУВАННЯ НАФТИ І РЕЗЕРВУАРІВ З НАФТОЮ, А ТАКОЖ СПОСІБ ЙОГО ВИГОТОВЛЕННЯ

(57) Реферат:

Винахід стосується інгібітору корозії для захисту видобувного устаткування, трубопроводів для транспортування нафти і резервуарів з нафтою, що включає: компонент a), одержаний в результаті проведених процесів: A) часткової нейтралізації нової суміші модифікованих похідних імідазоліну із загальними формулами (1) і (2), де R_2: C_2-C_{12} з можливим додаванням сполук (1'), де R_3: C_{22}-C_{23} з аліфатичною та/або ароматичною монокарбоновою кислотою, що містить від 1 до 7 атомів вуглецю в молекулі, і B) подальшої часткової нейтралізації одержаного проміжного продукту, шляхом обробки його жирними кислотами, що містять від 12 до 22 атомів вуглецю в молекулі, та/або полімерами на основі жирних кислот, що містять від 18 до 54 атомів вуглецю в молекулі, компонент b), яким є жирні аміни, що містять від 14 до 22 атомів вуглецю в молекулі і оксітеловані з від 2 до 22, переважно від 5 до 15 етоксигруп - компонент d), яким є аліфатичні спирти, що містять від 1 до 6 атомів вуглецю в молекулі, в деяких випадках з додаванням води.

ГАЛУЗЬ ТЕХНІКИ

Предметом винаходу є інгібітор корозії для захисту видобувного устаткування, трубопроводів для транспортування нафти і резервуарів з нафтою, а також спосіб його виготовлення.

РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

Інгібітори корозії для захисту видобувного устаткування, трубопроводів для транспортування нафти і резервуарів з нафтою забезпечують антикорозійний захист від таких чинників як: сірководень і двоокис вуглецю, що містяться в нафті і природному горючому газі, а також від кисню і хлоридів, що містяться у пластових водах і бурових розчинах.

Явище корозії - це серйозна проблема в нафтовидобувній промисловості і є результатом хімічних або електрохімічних реакцій з середовищем.

У нафтогазовидобувній галузі є декілька типів корозії. Бурові розчини найчастіше є водними розчинами солей, котрі поводяться як електроліт. Нафта, що добувається, і пластові води також містять неорганічні солі, такі як хлориди (натрію, калію, магнію), сульфати (натрію, калію, магнію) і карбонати. У водних системах, що містять солі, легко відбувається електрохімічна корозія. Це обумовлено дією гальванічних елементів, що утворюються між металевою поверхнею, котра перейшла в пасивний стан, і поверхнею, що не має такого шару. Результатом електрохімічної корозії, головним чином, є виразкова корозія на поверхнях експлуатаційних труб. Найбільші ушкодження на поверхнях труб виникають в сольових розчинах з концентрацією 7-13 %.

Значне корозійне руйнування викликається присутністю двоокису вуглецю в родовищі, що пробурюється. Характерною властивістю корозії, що виникає внаслідок присутності двоокису вуглецю є наявність гладких країв шахтного стовбура. Корозію, пов'язану з присутністю двоокису вуглецю в нафтогазовидобувних свердловинах, часто називають "нейтральною" або "солодкою" корозією. Діоксид вуглецю, розчиняючись у воді, утворює вугільну кислоту H_2CO_3, котра потім реагує із залізом до утворення форми карбонату заліза $FeCO_3$; крім того, виділяється водень H_2. Діоксид вуглецю, розчиняючись у воді, додатково знижує значення pH води, що, у свою чергу, призводить до збільшення швидкості корозії.

Не менш небезпечною є корозія, пов'язана з присутністю сірководню, яку ще називають "кислою". Сірководень викликає агресивнішу корозію, ніж діоксид вуглецю. Подібно до діоксиду вуглецю, сірководень розчиняється у воді, знижуючи pH. В результаті реакції сірководню із залізом утворюється сульфід заліза FeS і водень H_2. Сульфід заліза утворює оболонку на поверхні металів і в першій фазі уповільнює "кислу" корозію, але навіть невелике ушкодження цієї оболонки стає причиною інтенсивної корозії. "Кисла" корозія призводить до утворення виразок, що нерідко супроводжуються тріщинами металевих покриттів, котрі виникають у зв'язку з утворенням водню. Частина водню проникає в сталь і стає причиною пухирчатості, тріщин і так званої водневої крихкості.

Корозійні процеси в нафтових свердловинах посилюються сульфат відновлюючими бактеріями Desulfovibrio Desulfuricans, які розмножуються в масляній системі в анаеробних умовах. Ця бактерія найбільш активна під поверхнею каменю, що утворився в результаті осадження шламу.

Швидкість корозії, викликана двоокисом вуглецю і сірководнем, збільшується у зв'язку з вмістом кисню в системі. Кисень потрапляє у буровий розчин в процесі проходження розчину в устаткуванні для обслуговування свердловин і резервуарів.

Крім того, швидкість корозії залежить від температури - чим вона вища, тим швидкість корозії більше, і досягає максимального рівня при температурі приблизно 70 °C. У свердловинах, не захищених інгібіторами корозії, вона може складати від 1 до декількох мм/рік.

Наслідки корозійних процесів - це зменшення товщини стінок експлуатаційних і транспортних труб, глибокі виразки, які можуть привести до розгерметизації труб, що спричинює значне погіршення їх характеристик міцності.

З метою попередження корозії в нафтових шахтах застосовуються інгібітори корозії, що знижують корозійну дію видобуваної нафти і природного горючого газу на сталеві елементи видобувної техніки, трубопроводи і резервуари. В якості інгібіторів корозії застосовуються різнорідні за своїм хімічним характером інгібітори корозії, найчастіше - похідні імідазоліну. Щоб інгібітор корозії був ефективнішим, він повинен розчинятися не лише в нафті, але передусім у воді. З цією метою застосовуються звичайні солі похідного імідазоліну.

У описах патентів US 3629104 і US 3758493 представлено водорозчинні інгібітори корозії, що містять сіль карбоксильних кислот похідної імідазоліну, отриманої в результаті конденсації димеризованих жирних кислот з діетилентриаміном.

Патент US 5759485 описує спосіб виготовлення інгібітору корозії шляхом нейтралізації C_{22}-трикарбоксильных кислот, а потім приєднання імідазоліну або амідоаміну.

У патентній заявці WO 2003/054251 описано позитивні антикорозійні властивості оксиетильованих жирних алкіламінів, особливо оксиетильованих алкілефірамінів.

Патентні описи PL 61535 і PL 85729 містять опис отримання імідазолінових інгібіторів в реакції конденсації діетилентриаміну з жирними кислотами або нафтеновими кислотами.

Патенти PL 135655 і PL 175452 представляють опис виготовлення інгібітору з підвищеною активністю в результаті конденсації діетилентриаміну з жирними кислотами, що модифікується із застосуванням уротропіну, введеного в кінцевій фазі реакції конденсації.

Згідно з патентом PL 182943, водорозчинний інгібітор корозії містить сіль похідної імідазоліну, яка є продуктом конденсації жирних кислот з діетилентриаміном і уротропіном або формальдегідом, а також низькомолекулярних карбоксильних кислот.

Патентна заявка US 2004/0087448 представляє застосування в якості інгібітору корозії продукту конденсації димерів ненасичених жирних кислот C_{18} (що містять 1 або 2 подвійні зв'язки) і діетилентриаміну.

У свою чергу, в патенті US 6695897 описано спосіб отримання амідоаміну в якості продукту конденсації N- етилетилендиаміну і жирної кислоти. Продукт реакції після солюбілізації оцтовою кислотою може грати роль водорозчинного інгібітору корозії.

У патенті US 7057050 представлений спосіб виготовлення водорозчинного інгібітору корозії. Продуктом реакції є N- пропіл-2-гептадеценилімідозалін. Потім виконується солюбілізація отриманого продукту до водорозчинної форми із застосуванням акрилової кислоти.

У патентній заявці WO 2006/078723 описано спосіб виготовлення мікроемульсії, що містить похідні імідазоліну і амідоаміну, що утворилися за участю олеїнової кислоти. Крім того, мікроемульсія містить оксиетильовані нонілфеноли і оцтову кислоту.

У патентному описі US 5322630 представлений імідазоліновий інгібітор корозії, що є продуктом реакції монокарбоксильних ненасичених кислот з жирними амінами, аміно-амідами або жирними імідазол-амінами.

У патентному описі RU 2394941 описана суміш модифікованих похідних імідазоліну з альдімінами або реактивами Шиффа. Згідно з цим патентом, похідна імідазолину є продуктом реакції поліамінів з олеїновою кислотою або монокарбоксильними кислотами. Потім похідну імідазоліну ціаноетилюють з нітрилом, акриловою кислотою або піддають оксиалкілюванню.

У патентному описі US 5785895 в якості інгібітору корозії цитується N-оксиетильована похідна імідазоліну, заміщена ненасиченими і насиченими жирними ланцюгами у позиції 2.

У патентному описі GB 2340505 представлено спосіб виготовлення похідних імідазоліну за допомогою процесу конденсації жирних кислот талової олії з аміноетилетаноламіном. Інгібітор, отриманий таким чином, відрізняється хорошими антикорозійними властивостями і додатково, шляхом утворення комплексів з меркаптанами, зменшує характерний запах сполук сірки.

Патент US 5723061 і заявка US 2007/0152191 описують композиції, до складу яких входять солі, що не є продуктом конденсації, отримані в реакції дикарбоксильних кислот C_{10} – C_{12} з поліамінами.

У патентній літературі описується конденсація діетилентриаміну з жирними кислотами, що містять від 12 до 24 атомів вуглецю в молекулі, при збереженні молярного відношення діетилентриаміну до жирних кислот, що становить 1:0,5-1,0. Приклади такої конденсації відомі, зокрема, з американських патентів US 2267965, US 2355837 і польського патенту PL 61535.

Інгібітори корозії, до складу яких входять біс-аміди, були описані в американських патентах US 4614600 і US 4344861. Біс-амід, в якості продукту реакції поліамінів з димерами жирних кислот, описаний в патенті US 4614600, а продукт реакції поліамінів з дикарбоксильними кислотами описує патент US 4344861.

Багато доступних інгібіторів корозії для захисту видобувного устаткування і трубопроводів недостатньо ефективні і вимагають високого рівня дозування, щоб забезпечити антикорозійний захист. Прийнято вважати, що міра захисту від корозії, при дозуванні 100 мг інгібітору корозії на 1 кг корозійного агента, має бути вища 80 % (згідно зі стандартом ASTM NACE ID 182). Проте найкращі інгібітори для нафти мають бути продуктивні вже при невеликих дозуваннях - менше 50 мг/кг.

Метою винаходу є розробка інгібітору корозії для захисту видобувного устаткування, трубопроводів для транспортування нафти і резервуарів нафти, який зміг би забезпечити значно кращі антикорозійні властивості, в порівнянні з раніше вживаними інгібіторами корозії.

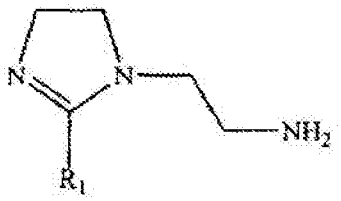
СУТЬ ВИНАХОДУ

Цей винахід стосується інгібітору корозії для захисту видобувного устаткування, трубопроводів для транспортування нафти і резервуарів з нафтою, а також способу його виготовлення.

Одним з аспектів винаходу є представлення інгібітору корозії для захисту видобувного устаткування, трубопроводів для транспортування нафти і резервуарів з нафтою, який містить:

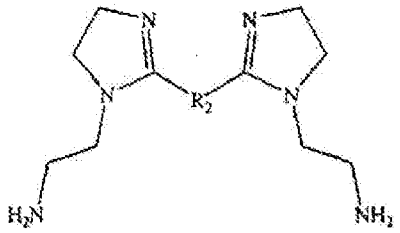
- компонент а) в кількості від 0,155 до 85 мас. %, оптимально від 1,55 до 51 мас. %, отриманий в результаті проведених процесів:

А) - нейтралізації від 0,1 до 50 мас. %, оптимально від 1,0 до 30 мас. % нової суміші модифікованих похідних імідазоліну, із загальними формулами (1) і (2),



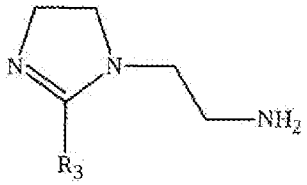
(1)

де R_1: C_{12} - C_{22}



де R_2: C_2 - C_{12} (2)

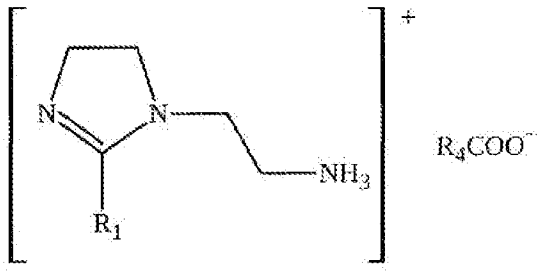
що є продуктом конденсації діетилентриаміну з жирними кислотами, які містять від 12 до 22 атомів вуглецю в молекулі і аліфатичними дикарбоксильними кислотами, які містять від 2 до 12 атомів вуглецю в молекулі, з необов'язковою добавкою від 0,05 до 20 мас. % відомого продукту конденсації діетилентриаміну з жирними кислотами, що містять від 12 до 24 атомів вуглецю в молекулі, отриманого відомим способом при температурі 180 °С-280 °С, оптимально 220 °С - 260 °С, із загальною формулою (1')



(1')

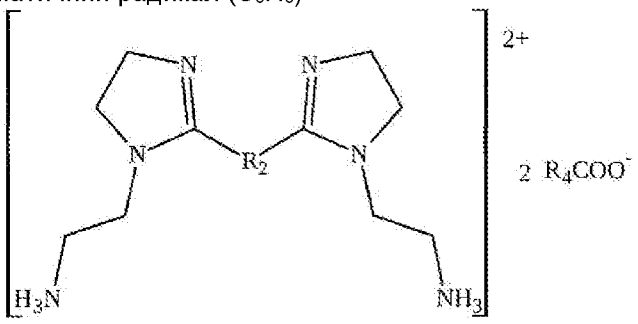
де R_3: C_{22} - C_{23}

аліфатичною кислотою і/або монокарбоксильною кислотою ароматичного ряду, що містить від 1 до 7 атомів вуглецю в молекулі, використовуваній в кількості від 0,025 до 25 мас. %, при збереженні масового відношення суміші сполук із загальними формулами (1), (2) і, необов'язково (1') до монокарбоксильної кислоти 1:0,15-0,70, з утворенням проміжного продукту, що є сумішшю сполук із загальними формулами (5), (6) і, необов'язково (5^i), а також сумішшю не нейтралізованих сполук із загальними формулами (1), (2) і, необов'язково (1')



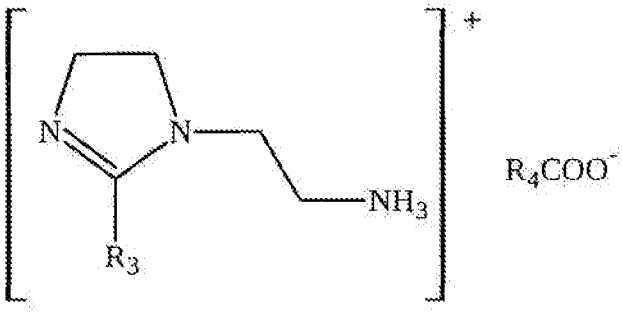
(5)

де R_1: C_{12} - C_{22}
R_4: H, C_1 - C_6, ароматичний радикал (C_6H_6)



(6)

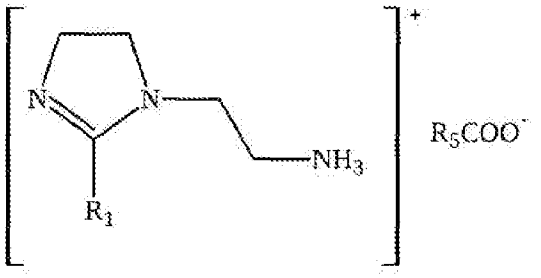
де R_2: C_2 – C_{12}
R4: H, C_1 - C_6, ароматичний радикал (C_6H_6)



(5')

де R_3: C_{22} - C_{23}
R_4: H, C_1 - C_6, ароматичний радикал (C_6H_6)

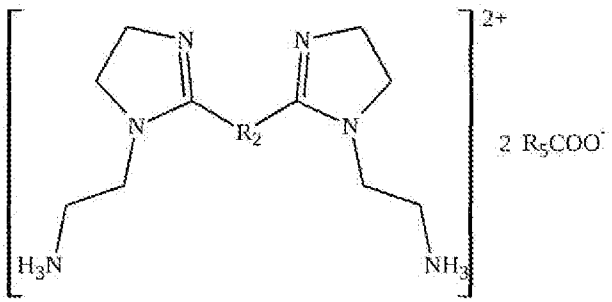
і В) - подальшій нейтралізації отриманого проміжного продукту, що є сумішшю сполук із загальними формулами (5), (6) і, необов'язково (5'), а також сумішшю не нейтралізованих сполук із загальними формулами (1), (2) і, необов'язково (1'), шляхом піддавання його дії жирних кислот, що містять від 12 до 22 атомів вуглецю в молекулі, використовуваних в кількості від 0,03 до 10 мас. %, та/або полімерів жирних кислот, що містять від 18 до 54 атомів вуглецю в молекулі, використаних в кількості від 0,03 до 10 мас. %, при збереженні масового загальної маси суміші використаних в процесі сполук із загальними формулами (1), (2) і, необов'язково (1') до жирних кислот та/або полімерів, що становить 1:0,02-0,5 з отриманням продукту, що містить суміш сполук із загальними формулами (7), (8) і, необов'язково (7')



(7)

де R_1: C_{12} - C_{22}

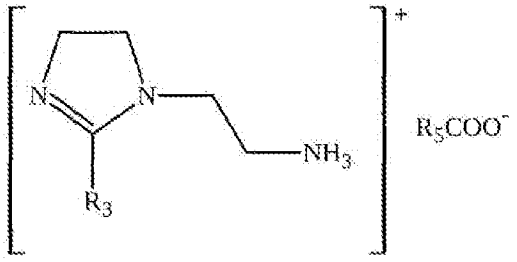
R_5: C_{12} - C_{22} і/або C_{18} - C_{54}



(8)

де R_2: C_2-C_{12}

R_5: C_{12} - C_{22} і/або C_{18} – C_{54}



(7')

де R_3: C_{12} - C_{24}

R_5: C_{12} - C_{22} і/або C_{18} - C_{54}

причому, після завершення процесу B) компонент a) має pH = 6,5-7,5 і містить продукт, що є сумішшю сполук з формулами (5), (6) і, необов'язково (5'), а також продукт, що є сумішшю сполук з формулами (7), (8) і, необов'язково (7');

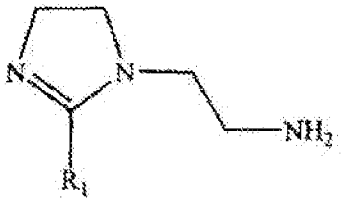
- компонент b) - тобто, оксиетильовані аміни жирного ряду, що містять від 14 до 22 атомів вуглецю в молекулі аміну і від 2 до 22, оптимально від 5 до 15, етоксильних груп в молекулі, в кількості від 0,01 до 20 мас. %;

- можливо, компонент c) - тобто, аліфатичні поліоли, в кількості від 0,1 до 50 мас. %;

- компонент d) - тобто, аліфатичні спирти, що містять від 1 до 6 атомів вуглецю в молекулі, в кількості від 15 до 99,6 мас. %, з можливим додаванням води, - необов'язково компонент є) - тобто, протипінний засіб в кількості від 0,01 до 2 мас. %.

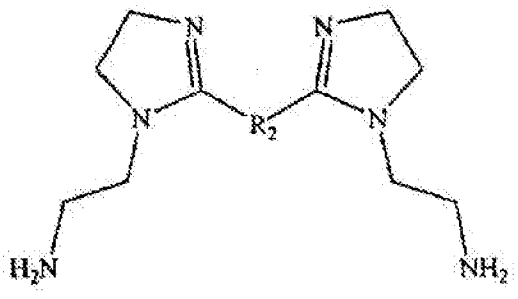
Ще один аспект винаходу - це представлення способу виготовлення інгібітору корозії для захисту видобувного устаткування, трубопроводів для транспортування нафти і резервуарів з нафтою, який включає наступні етапи: I) виготовлення компоненту a) в середовищі реакції, що містить компонент d) - тобто, аліфатичні спирти, що містять від 1 до 6 атомів вуглецю в молекулі, в кількості від 15,0 до 99,6 мас. %, необов'язково з додаванням води, яке складається з процесів:

A) – нейтралізації нової суміші модифікованих похідних імідазоліну, із загальними формулами (1) і (2), яка є продуктом конденсації діетилентриаміну, з жирними кислотами, що містять від 12 до 22 атомів вуглецю в молекулі, і дикарбоксильними аліфатичними кислотами, що містять від 2 до 12 атомів вуглецю в молекулі,



(1)

де R_1: C_{12} - C_{22}

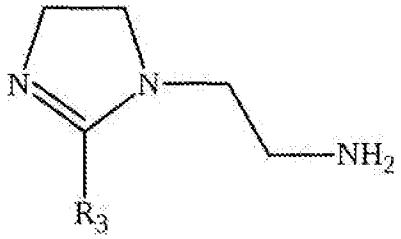


(2)

де R_2: C_2 – C_{12}

використаною в кількості від 0,1 до 50 мас. % (оптимально від 1,0 до 30 мас. %)

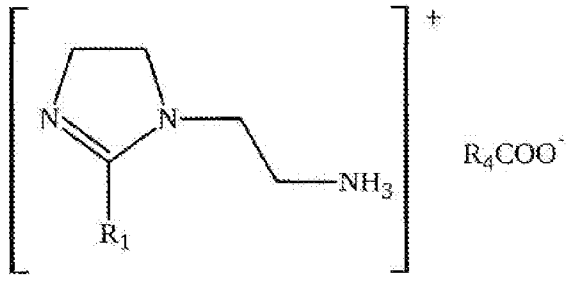
з можливим додаванням від 0,05 до 20 мас. % відомого продукту конденсації діетилентриаміну з жирними кислотами, що містять від 12 до 24 атомів вуглецю в молекулі, отриманого відомим способом при температурі 180 °C - 280 °C (оптимально 220 °C - 260 °C), із загальною формулою (I'),



(1')

де R_3: C_{12} - C_{24}

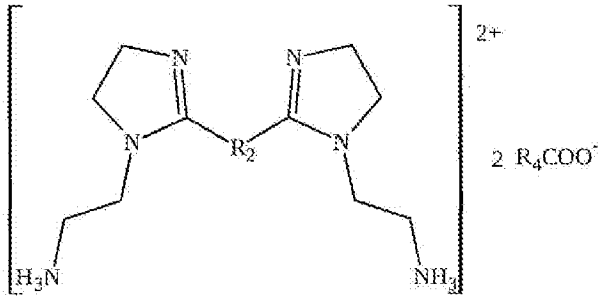
з аліфатичною та/або монокарбоксильною ароматичною кислотою, що містить від 1 до 7 атомів вуглецю в молекулі, використаній в кількості від 0,025 до 25 мас. %, при збереженні масового відношення суміші сполук із загальними формулами (1), (2) і, необов'язково (I') до монокарбоксильної кислоти 1:0,15-0,70, з отриманням проміжного продукту, що є сумішшю сполук із загальними формулами (5), (6) і, необов'язково (5'), а також сумішшю не нейтралізованих сполук (1), (2) і, необов'язково (I')



(5)

де R_2: C_{12} - C_{22}

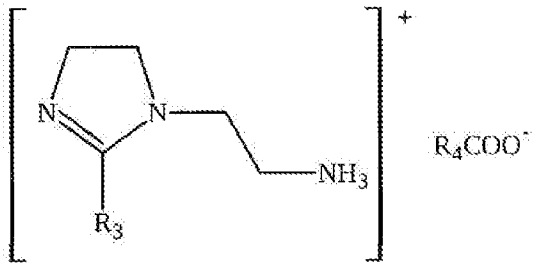
R_4: H, C_1 – C_6, ароматичний радикал (C_6H_6)



(6)

де R_2: C_2 – C_{12}

R4: H, C_1 – C_6, ароматичний радикал(C_6H_6)

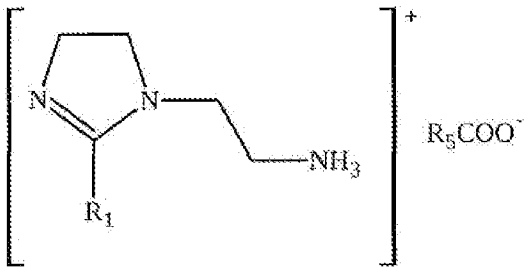


(5')

де R_3: C_{22} - C_{23}

R4: H, C_1 - C_6, ароматичний радикал (C_6H_6);

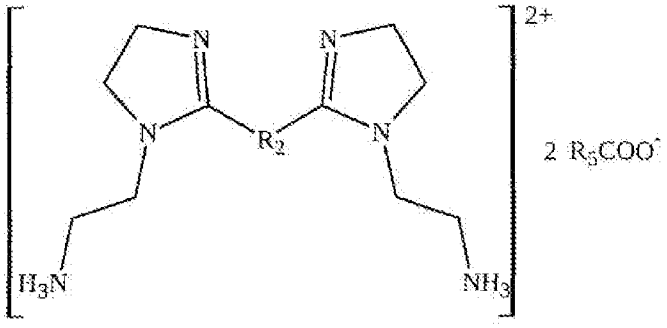
і B) - подальшій нейтралізації проміжного продукту, що містить суміш сполук із загальними формулами (5), (6) і, необов'язково (5'), а також суміш не нейтралізованих сполук із загальними формулами (1), (2) і, необов'язково (1') шляхом піддавання його дії жирних кислот, що містять від 12 до 22 атомів вуглецю в молекулі, використовуваних в кількості від 0,03 до 10 мас. %, та/або полімерів жирних кислот, що містять від 18 до 54 атомів вуглецю в молекулі, використовуваних в кількості від 0,03 до 10 мас. %, при збереженні масового відношення загальної маси суміші сполук, використаних в процесі, із загальними формулами (1), (2) і, необов'язково (1') до жирних кислот і/або полімерів жирних кислот, що становить 1:0,02-0,5, з отриманням продукту, що містить суміш сполук із загальними формулами (7), (8) і необов'язково (7'), причому процес B) ведеться аж до отримання компоненту a) з pH = 6,5-7,5, який містить продукт, що є сумішшю сполук з формулами (5), (6) і, необов'язково (5'), а також продукт, що є сумішшю сполук з формулами (7), (8) і, необов'язково (7');



(7)

де R_1: C_{12} - C_{22}

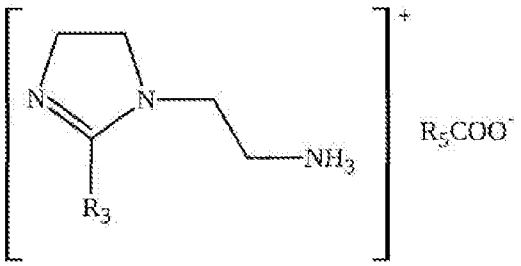
R_5: C_{12} - C_{22} і/або C_{18} - C_{54}



(8)

де R_2: C_2-C_{12}

R_5: C_{12} - C_{22} і/або C_{18} - C_{54}



(7')

де R_3: C_{12} - C_{24}

R_5:C_{12}-C_{22} і/або C_{18}-C_{54}

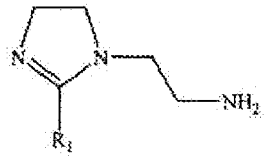
II) введення в компонент a) в кількості від 0,155 до 85 мас. %, оптимально від 1,55 до 51 мас. %, і згаданий компонент d) подальших компонентів інгібітору:

компоненту b) - тобто, оксиетильованих жирних амінів, що містять від 14 до 22 атомів вуглецю в молекулі аміну і від 2 до 22, оптимально від 5 до 15, етоксильних груп в молекулі, в кількості від 0,01 до 20 мас. %, а також, необов'язково, компоненту c) - тобто аліфатичних поліолів в кількості від 0,1 до 50 мас. %, а у кінці, необов'язково, компоненту є) - тобто протипінного засобу в кількості від 0,01 до 2 мас. %

ОПИС ПЕРЕВАЖНИХ ВАРІАНТІВ ВИНАХОДУ

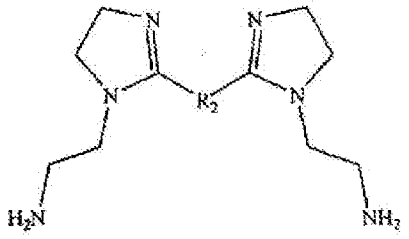
Несподівано виявилось, що застосування у складі інгібітору корозії компоненту, створеного на базі нової суміші модифікованих похідних імідазоліну, що становить суміш сполук, які є продуктом конденсації діетилентриаміну з жирними кислотами, що містять від 12 до 22 атомів вуглецю в молекулі і дикарбоксильными аліфатичними кислотами, що містять від 2 до 12 атомів вуглецю в молекулі, шляхом нейтралізації цієї ж суміші модифікованих похідних імідазоліну, аліфатичною та/або ароматичною карбоксильною кислотою, що містить від 1 до 7 атома вуглецю в молекулі, і подальшій нейтралізації, утвореної таким чином суміші проміжних сполук шляхом піддавання її дії жирних кислот, котрі містять від 12 до 22 атомів вуглецю в молекулі, і/або полімерів жирних кислот, котрі містять від 18 до 54 атомів вуглецю в молекулі, а також подальше введення до складу інгібітору оксиетильованих амінів жирного ряду, які містять від 14 до 22 атомів вуглецю в молекулі аміну, і від 2 до 20, оптимально від 5 до 15, етоксильних груп в молекулі і, необов'язково, протипінного засобу, а саме - силоксанової похідної, забезпечує значно більш ефективний антикорозійний захист, ніж інгібітор корозії, який містить виключно відому похідну імідазоліну, створену відомим способом в процесі конденсації діетилентриаміну з олеїновою кислотою/кислотами талової олії.

У винаході застосовується нова суміш модифікованих похідних імідазоліну із загальними формулами (1) і (2),



(1)

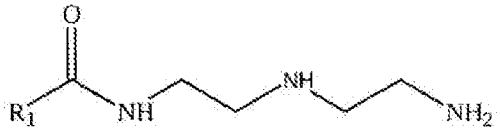
де R_1: C_{12} - C_{22}



(2),

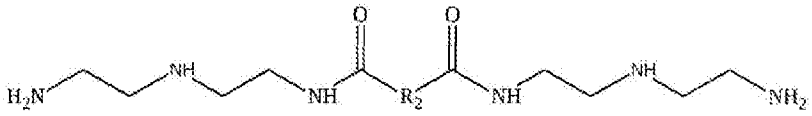
де R_2: C_2 – C_{12}

яку можна отримати наступним способом: провести конденсацію діетилентриаміну з жирними кислотами, що містять 12-22 атомів вуглецю в молекулі, і дикарбоксильними аліфатичними кислотами, що містять 2-12 атомів вуглецю в молекулі, при збереженні молярного відношення діетилентриаміну до жирних кислот і дикарбоксильних аліфатичних кислот 1:0,5-0,99: 0,01-0,5, за температури мінімум 140 °C, оптимально 150 °C, з утворенням суміші аміноамідів із загальними формулами (3) і (4),



(3)

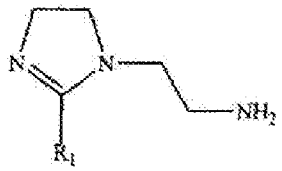
де R_1: C_{12} - C_{22}



де R_2: C_2 - C_{12} (4)

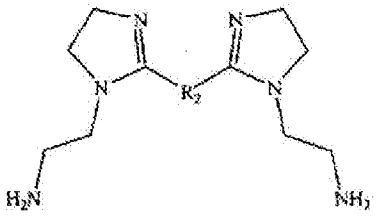
з кислотним числом < 10 мг КОН/г,

а потім підняти температуру вище 180 °С, оптимально до 220 °С, і провести реакцію конденсації далі аж до отримання суміші сполук із загальними формулами (1) і (2)



(1)

де R_1: C_{12} - C_{22}



(2)

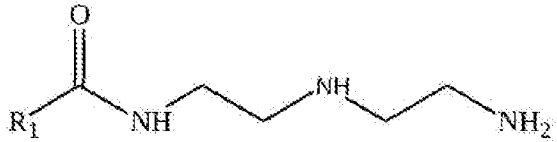
де R_2: C_2 – C_{12}

з кислотним числом < 1 мг КОН/г.

Може існувати безліч варіантів винаходу, залежно від диференціації і способу сполучення його компонентів. Оптимальні різновиди винаходу, що стосуються компонентів a), є), d), c), представлені нижче.

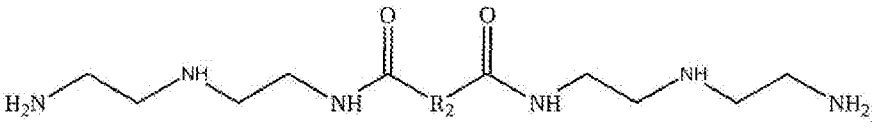
Оптимально інгібітор корозії, згідно з винаходом, в якості компоненту a) містить продукт, що утворився в результаті нейтралізації оцтовою та/або бензойною кислотою наступних похідних імідазоліну:

і) нової суміші модифікованих похідних імідазоліну, яка є продуктом конденсації діетилентриаміну з жирними кислотами, що містять від 12 до 22 атомів вуглецю в молекулі, і дикарбоксильними аліфатичними кислотами, що містять від 6 до 10 атомів вуглецю в молекулі, яку проводять при збереженні молярного відношення діетилентриаміну до жирних кислот і дикарбоксильних аліфатичних кислот 1:0,5-0,99: 0,01-0,5, за температури мінімум 140 °С, оптимально 150 °С, з утворенням суміші аміноамідів із загальними формулами (3) і (4),



(3)

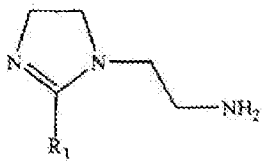
де R_1: C_{12} - C_{22}



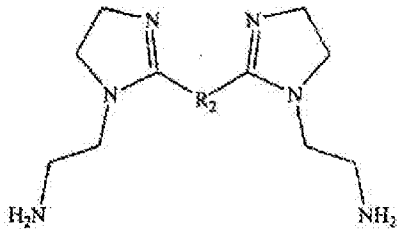
де R_2: C_2 - C_{12} (4)

з кислотним числом < 10 мг КОН/г,

а потім, після підвищення температури понад 180 °С (оптимально до 220 °С) продовжують проведення реакції конденсації аж до отримання суміші сполук із загальними формулами (1) і (2)



де R_1: C_{12} - C_{22} (1)



де R_2: C_2 - C_{12} (2)

з кислотним числом < 1 мг КОН/г,

ii) в деяких випадках, додають відомий продукт конденсації діетилентриаміну з жирними кислотами і подальшу нейтралізацію отриманого проміжного продукту шляхом піддавання його дії жирних кислот з кислотним числом від 180 до 210 мг КОН/г, числом обмилення від 180 до 210 мг КОН/г і йодним числом від 80 до 130 г J2 /100 г, в яких головним компонентом є олеїнова кислота $C_{18}H_{34}O_2$, і/або полімерів жирних кислот з кислотним числом від 190 до 197 мг КОН/г.

У кращому варіанті здійснення винаходу інгібітор корозії містить як компонент а) продукт, отриманий в результаті нейтралізації нової суміші модифікованих похідних імідазоліну, з можливим додаванням відомого продукту конденсації діетилентриаміну з жирними кислотами, отриманого відомим способом, із застосуванням для згаданої нейтралізації спочатку крижаної оцтової кислоти, з подальшою нейтралізацією отриманого проміжного продукту шляхом піддавання його дії жирних кислот, в яких головним компонентом є олеїнова кислота $C_{18}H_{34}O_2$, і/або полімерів жирних кислот, які містять в якості головного компоненту димери жирних кислот.

У кращому варіанті здійснення винаходу інгібітор корозії містить метанол, ізопропанол, етанол, необов'язково додають воду або їх суміші в якості компонента d).

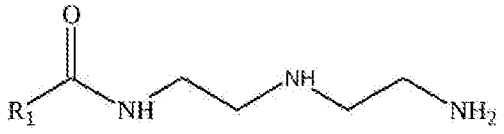
У кращому варіанті здійснення винаходу інгібітор корозії містить аліфатичні поліоли, переважно етиленгліколь, гліцерин, пропіленгліколь, діпропіленгліколь, трипропіленгліколь, або їх суміші в якості компонента c).

У кращому варіанті здійснення винаходу інгібітор корозії містить силоксанову похідну, найбільш переважно розгалужену сил океанові полімери в якості компонента є).

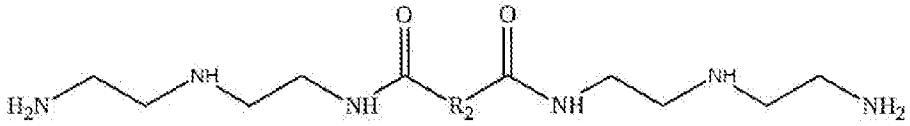
Відсотковий склад інгібітору корозії, згідно з винаходом, був вказаний в масових відсотках, що розраховуються відносно загальної маси інгібітора.

У кращому варіанті здійснення винаходу, що стосується способу виготовлення інгібітора корозії для захисту видобувного устаткування, трубопроводів для транспортування нафти і резервуарів з нафтою в процесі A) проводять нейтралізацію оцтовою і/або бензойною кислотою наступних похідних імідазоліну:

і) нової суміші модифікованих похідних імідазоліну, яка є продуктом конденсації діетилентриаміну з жирними кислотами, що містять від 12 до 22 атомів вуглецю в молекулі, і дикарбоксильними аліфатичними кислотами, що містять від 6 до 10 атомів вуглецю в молекулі, яку проводять при збереженні молярного відношення діетилентриаміну до жирних кислот і дикарбоксильних аліфатичних кислот 1:0,5-0,99: 0,01-0,5, за температури мінімум 140°, оптимально 150 °C, з утворенням суміші аміноамидов із загальними формулами (3) і (4),



де R_1: C_{12} - C_{22} (3)



де R_2: C_2 - C_{12} (4)

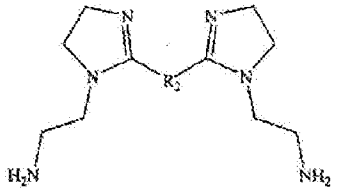
з кислотним числом < 10 мг KOH/г,

а потім - після підвищення температури понад 180 °C, оптимально до 220 °C, продовжують проведення реакції конденсації - аж до отримання суміші сполук із загальними формулами (1) і (2)



(1)

де R_1: C_{12} - C_{22}



(2)

де R_2: C_2 - C_{12}

з кислотним числом < 1 мг KOH/г

ii) необов'язково додають відомий продукт конденсації діетилентриаміну з жирними кислотами, отриманого відомим способом, після чого в процесі B) проводять нейтралізацію отриманого проміжного продукту, піддаючи його дії жирних кислот з кислотним числом від 180 до 210 мг KOH/г, числом обмилення від 180 до 210 мг KOH/г і йодним числом від 80 до 130 г J_2/100 г, в яких головним компонентом є олеїнова кислота $C_{18}H_{34}O_2$, і/або полімерів жирних кислот, що містять димери в якості головного компоненту, з кислотним числом від 190 до 197 мг KOH/г.

У більш кращому варіанті здійснення даного винаходу, що стосується способу виготовлення інгібітору корозії для захисту видобувного устаткування, трубопроводів для транспортування нафти і резервуарів з нафтою, нейтралізацію нової суміші модифікованих похідних імідазоліну з можливим додаванням відомого продукту конденсації діетилентриаміну з жирними кислотами, проводять із застосуванням крижаної оцтової кислоти, а потім отриманий проміжний продукт

нейтралізують шляхом піддавання його дії жирних кислот, в яких головним компонентом є олеїнова кислота $C_{18}H_{34}O_2$, і/або полімерів жирних кислот, які містять димери в якості головного компоненту.

У випадку, якщо потрібна висока прозорість інгібітору, який є предметом винаходу, то під час тривалого зберігання в зимових умовах за температури нижче -30°С, рекомендується ввести до складу інгібітору, окрім нової суміші модифікованих похідних імідазоліну, відомої похідної імідазоліну, додавання якої призводить до того, що за низьких температур інгібітор, згідно з винаходом, стає повністю прозорим.

У випадку, коли потрібна висока прозорість інгібітору, що є предметом винаходу - під час тривалого зберігання за температури нижче -40 °С, додатково, в якості солюбілізаторів, можна застосувати аліфатичні поліоли, оптимально - етиленгліколь, гліцерин, пропіленгліколь, дипропіленгліколь, трипропіленгліколь, або їх суміші в кількості від 0,1 до 50 % масових, можливо спирти, окрім метанолу, ізопропанолу і етанолу.

Відсотковий склад компонентів, використаних для виготовлення інгібітору корозії способом, згідно з винаходом, представлений в масових відсотках, що розраховуються відносно загальної маси інгібітору.

Інгібітор корозії, виготовлений на базі суміші модифікованих похідних імідазоліну, характеризується кращими антикорозійними і гідрофільними властивостями, в порівнянні з інгібіторами, що містять відомі похідні імідазоліну.

Найкращі інгібітори корозії, вживані в нафтових і газових шахтах, - це інгібітори, які дуже добре розчиняються у воді, одночасно залишаючи шар інгібітора корозії на поверхні металу. Інгібітор корозії повинен забезпечити захист трубопроводу/установки протягом мінімум 24 годин після аварійної зупинки дозувального насосу.

Багато доступних інгібіторів корозії для захисту свердловин і трубопроводів для транспортування нафти недостатньо ефективні і вимагають високого рівня дозування, щоб забезпечити антикорозійний захист. Багато з них після змішування з водою пласту утворюють неоднорідну рідину, утворюючи осад і виділяючи в осад частину інгібітору. Це стає причиною недостатнього антикорозійного захисту, а також призводить до виникнення небезпечної виразкової корозії. Інгібітор, що є предметом винаходу, утворює з пластовими водами, що містять до 30 % солі, однорідні рідини, і навіть за температури 80 °С не спостерігається явища осадження інгібітору. Виняткова сумісність інгібітора, що є предметом винаходу, з пластовими водами різної міри засоленості, призводить до поліпшення його антикорозійних властивостей в усій системі нафта-газ-вода або нафта-вода.

Багато доступних інгібіторів корозії для захисту свердловин і трубопроводів для транспортування нафти містять у своєму складі диспергатори, які є похідними нонілфенолу. Фенольні групи завдають значної шкоди довкіллю унаслідок дуже низької міри біорозкладності. Застосування у складі інгібітора корозії, що є предметом винаходу, поверхнево-активного засобу групи оксиетильованих гідрованих талових амінів з високою мірою біорозкладності сприятливо впливає на біосумісність цього інгібітора корозії.

У деяких шахтах пластові води, які супроводжують нафту, характеризується низьким ступенем мінералізації, що призводить до спінювання інгібітору у воді. Крім того, причиною спінювання є велика кількість пластових вод порівняно з видобутою нафтою. У такому випадку до складу інгібітора бажано ввести протипінний засіб, оптимально силоксанову похідну.

Інгібітор корозії, який є предметом винаходу, характеризується високими антикорозійними властивостями в умовах видобутку нафти, при низькому дозуванні інгібітора у виробничому устаткуванні нафти. Виготовлений способом, описаним у винаході, інгібітор корозії являє собою прозору рідину з низькою в'язкістю. Він легко розчиняється у пластових водах, має високу стабільність в умовах експлуатації, навіть за дуже високих температур, що перевищують 80 °С. Інгібітор добре захищає металеві поверхні від корозії, навіть у випадку тимчасової аварії системи дозування.

Інгібітор корозії, який є предметом винаходу, в одній з численних версій виготовлення, містить бензойну кислоту, яка може мати бактерицидну дію.

На практиці інгібітор корозії для захисту видобувного устаткування, трубопроводів для транспортування нафти і резервуарів з нафтою, згідно з винаходом, додається в нафту або в суміш нафта-вода або нафта-вода-газ, необов'язково додається до рідини: нафта або нафта-вода або нафта-вода-газ безперервним способом.

Як правило, інгібітор корозії, згідно з винаходом, додають до рідини в кількості приблизно від 0,01 до 5000 ppm, бажано від 1 до 500 ppm; найбільш оптимальна доза складає від 10 до 30 ppm.

Нижченаведені приклади ілюструють винахід, не обмежуючи його діапазону. Приклади 1-5 стосуються виготовлення нової суміші модифікованих похідних імідазоліну, а приклади 6-11 стосуються виготовлення інгібітору корозії, який є предметом винаходу.

Приклад 1

До реактору вводять 103,16 кг (1 моль) діетилентриаміну, 141,23 кг (0,5 моль) дистильованого олеїну, в якому основним компонентом є олеїнова кислота $C_{18}H_{34}O_2$ і 45,02 кг (0,5 моль) щавлевої кислоти. Вміст нагрівають при безперервному перемішуванні механічною мішалкою і додатково застосовують барботаж азотом з метою видалення води, що утворюється під час реакції. Після досягнення температури 150 °С, її підтримують впродовж 3 годин до отримання кислотного числа 3,51 мг КОН/г, а потім продовжують нагрівати аж до досягнення температури 220 °С. Реакція проводиться 4 години з підтримкою температури на постійному рівні 220 °С і з одночасним застосуванням барботажу азотом з метою видалення води з реакції. Отримано 226 кг продукту (суміші модифікованих похідних імідазоліну) з кислотним числом 0,25 мг КОН/г.

Приклад 2

До реактору вводять 103,16 кг (1 моль) діетилентриаміну, 279,64 кг (0,99 моль) олеїнової кислоти і 1,88 кг (0,01 моль) азелаїнової кислоти. Вміст нагрівають при безперервному перемішуванні механічною мішалкою і додатково застосовують барботаж азотом з метою видалення води, що утворюється під час реакції. Після досягнення температури 150 °С, її підтримують впродовж 3 годин (кислотне число 4,32 мг КОН/г), а потім продовжують нагрівати - аж до досягнення температури 220 °С. Реакція проводиться 5 годин з підтримкою температури на постійному рівні 220 °С і з одночасним застосуванням барботажу азотом з метою видалення води з реакції. Отримано 317 кг продукту (суміші модифікованих похідних імідазоліну) з кислотним числом = 0,38 мг КОН/г.

Приклад 3

До реактору вводять 103,16 кг (1 моль) діетилентриаміну, 264,10 кг (0,95 моль) жирних кислот талової олії і 10,11 кг (0,05 моль) себацинової кислоти. Вміст нагрівають при безперервному перемішуванні механічною мішалкою і додатково застосовують барботаж азотом з метою видалення води, що утворюється під час реакції. Після досягнення температури 150 °С, її підтримують впродовж 3 годин (кислотне число 5,1 мг КОН/г), а потім продовжують нагрівати - аж до досягнення температури 220 °С. Реакція проводиться 5 годин з підтримкою температури на постійному рівні 220 °С і з одночасним застосуванням барботажу азотом з метою видалення води з реакції. Отримано 308 кг продукту (суміші модифікованих похідних імідазоліну) з кислотним числом 0,7 мг КОН/г.

Приклад 4

До реактору вводять 103,16 кг (1 моль) кг діетилентриаміну 268,34 кг (0,95 моль) дистильованої олеїни (торгова назва олеїнової кислоти), в якому головним компонентом є олеїнова кислота $C_{18}H_{34}O_2$ і 5,90 кг (0,05 моль) бурштинової кислоти. Вміст нагрівають при безперервному перемішуванні механічною мішалкою і додатково застосовують барботаж азотом з метою видалення води, що утворюється в процесі реакції. Після досягнення температури 150 °С, її підтримують впродовж 3 годин (кислотне число 3,94 мг КОН/г), а потім продовжують нагрівати до досягнення температури 210 °С. Реакція проводиться 5 годин з підтримкою температури на постійному рівні 210 °С і з одночасним застосуванням барботажу азотом з метою видалення води з реакції. Отримано 312 кг продукту (суміші модифікованих похідних імідазоліну) з кислотним числом 0,24 мг КОН/г.

Приклад 5

До реактору вводять 103,16 кг (1 моль) діетилентриаміну, 268,34 кг (0,95 моль) дистильованого олеїну і 7,67 кг (0,05 моль) адипінової кислоти. Вміст нагрівають при безперервному перемішуванні механічною мішалкою, одночасно активують вакуум 100 мм рт. ст. з метою видалення води з реакції. Після досягнення температури 150 °С, її підтримують впродовж 3 годин (кислотне число 4,72 мг КОН/г), а потім продовжують нагрівати - аж до досягнення температури 220 °С. Реакція проводиться 5 годин з підтримкою температури на постійному рівні 220 °С і з одночасним застосуванням вакууму 100 мм рт. ст. з метою видалення води з реакції. Отримано 299 кг продукту(суміші модифікованих похідних імідазоліну) з кислотним числом 0,33 мг КОН/г.

Приклад 6

До змішувачу вводять 694 кг (69,4 % по масі) ізопропілового спирту, а потім 200 кг (20 % по масі) продукту конденсації діетилентриаміну з дистильованим олеїном (замість жирних кислот талової олії) і себациновою кислотою з кислотним числом 0,7 мг КОН/г, отриманою способом, описаним в прикладі 3. Після повного розчинення вводять 45 кг (4,5 % по масі) крижаної оцтової

кислоти. Коли крижана оцтова кислота повністю прореагує, вводять 10 кг (1 % по масі) полімеру жирної кислоти Сів з вмістом 79 % димеру і 19 % тримеру, з кислотним числом 190 мг КОН/г. Обидві реакції нейтралізації проводяться за температури, що не перевищує 40 °С.

Потім вводять 28 кг (2,8 % по масі) оксиетильованого аміну жирного ряду C_{18}, що містить 8 етоксильних груп в молекулі, 20 кг (2 % по масі) етилгліколю, а потім 3 кг (0,3 % по масі) силоксанової похідної з торговою назвою "Foam Ban HP732" компанії "Munzing". Після повного розчинення отримано інгібітор корозії у кількості 1000 кг (100 % по масі), що являє собою прозору рідину з температурою текучості нижче -60 °С і кінематичною в'язкістю, що становить 3,9 мм^2/с за температури 20 °С.

Приклад 7

До змішувачу вводять 229,5 кг (22,95 % по масі) ізопропілового спирту, а потім 500 кг (50 % по масі) продукту конденсації діетилентриаміну з олеїновою кислотою і азелаїновою кислотою, з кислотним числом 0,38 мг КОН/г, отриманого способом, описаним в прикладі 2. Після повного розчинення вводять 240 кг (24 % по масі) крижаної оцтової кислоти. Коли крижана оцтова кислота повністю прореагує, вводять 10 кг (1 % по масі) олеїнової кислоти з кислотним числом 198 мг КОН/г, числом обмилення 200 мг КОН/г і йодним числом 100 г J_2/100 г. Обидві реакції нейтралізації проводять за температури, що не перевищує 40 °С.

Потім вводять 0,5 кг (0,05 % по масі) оксиетильованого аміну жирного ряду C_{18}, що містить 20 етоксильних груп в молекулі, і 20 кг (2 % по масі) силоксанової похідної з торговою назвою "Foam Ban HP732" компанії "Munzing". Після повного розчинення отримано інгібітор корозії у кількості 1000 кг (100 % по масі), що являє собою прозору рідину з температурою текучості -42 °С і кінематичною в'язкістю, що становить 90 мм^2/с за температури 40 °С.

Приклад 8

До змішувачу ввели 425 кг (42,5 % по масі) ізопропілового спирту, 10 кг (1 % по масі) етанолу, 100 кг (10 % по масі) води, а потім 100 кг (10 % по масі) продукту конденсації діетилентриаміну з дистильованим олеїном, в якому основною складовою є олеїнова кислота $C_{18}H_{34}O_2$, і адіпіновою кислотою, з кислотним числом 0,33 мг КОН/г, отриманого способом, описаним у прикладі 5. Після повного розчинення ввели 25 кг (2,5 % по масі) бензойної кислоти. Після повного завершення реакції бензойної кислоти ввели 30 кг (3,0 % по масі) олеїнової кислоти з кислотним числом 198 мг кін/г, числом обмилення 200 мг кон/г і йодним числом 100 г J_2/100 г. Обидві реакції нейтралізації проводили за температури, що не перевищує 40 °С.

Потім ввели 20 кг (2 % по масі) оксиетильованого жирного аміну Сів, що містить 2 етоксигрупи в молекулі, 100 кг (10 % по масі) дипропіленгліколю і 10 кг (1 % по масі) силоксанового похідного з торговою назвою "Foam Ban HP732" виробництва компанії "Munzing". Після повного розчинення отримали інгібітор корозії у кількості 1000 кг (100 % по масі), який є прозорою рідиною з температурою текучості -12 °С і кінематичною в'язкістю за 20 °С, що становить 12 мм^2/с.

Приклад 9

До змішувача ввели 335 кг (33,5 % по масі) метилового спирту, 143 кг (14,3 % по масі) ізопропілового спирту і потім 300 кг (30 % по масі) продукту конденсації діетилентриаміну з дистильованим олеїном, в якому основною складовою є олеїнова кислота $C_{18}H_{34}O_2$, і бурштиновою кислотою, з кислотним числом 0,24 мг КОН/г, отриманого способом, описаним у прикладі 4. Після повного розчинення ввели 50 кг (5 % по масі) крижаної оцтової кислоти. Після повного завершення реакції крижаної оцтової кислоти ввели 80 кг (8 % по масі) полімеру жирної кислоти C_{18} з вмістом 79 % димеру і 19 % тримеру, з кислотним числом 195 мг КОН/р. Обидві реакції нейтралізації проводили за температури, що не перевищує 40 °С.

Потім ввели 50 кг (5 % по масі) оксиетильованого жирного аміну C_{18}, що містить 8 етоксигруп в молекулі, 40 кг дипропленгліколю і 2 кг (0,2 % по масі) силоксанового похідного з торговою назвою "Foam Ban HP732" виробництва компанії "Munzing". Після повного розчинення отримали інгібітор корозії у кількості 1000 кг (100 % по масі), який є прозорою рідиною з температурою текучості -54 °С і кінематичною в'язкістю за 20 °С, що становить 15,2 мм^2/с.

Приклад 10

До змішувачу ввели 335 кг (33,5 % по масі) метилового спирту, 143 кг (14,3 % по масі) ізопропілового спирту і потім 180 кг (18 % по масі) продукту конденсації діетилентриаміну з дистильованим олеїном, в якому основною складовою є олеїнова кислота $C_{18}H_{34}O_2$ і щавлевою кислотою, з кислотним числом 0,25 мг КОН/г, отриманого способом, описаним у прикладі 1, і 20 кг (2 % по масі) відомого продукту конденсації діетилентриаміну з кислотами талової олії з вмістом води нижче 2 % і pH 5 %-ного спиртоводного розчину 11,2. Після повного розчинення ввели 45 кг (4,5 % по масі) крижаної оцтової кислоти. Після повного завершення реакції крижаної оцтової кислоти ввели 10 кг (1 % по масі) полімеру жирної кислоти C_{18} з вмістом 79 %

димеру і 19 % тримеру, з кислотним числом 190 мг КОН/р. Обидві реакції нейтралізації проводили за температури, що не перевищує 40 °С.

Потім ввели 45 кг (4,5 % по масі) оксиетильованого жирного аміну C_{18}, що містить 5 етоксигруп в молекулі, 50 кг (5 % по масі) трипропіленгліколю і 6 кг (0,6 % по масі) силоксанового похідного з торговою назвою "Foam Ban HP732" виробництва компанії "Munzing". Після повного розчинення отримали інгібітор корозії у кількості 1000 кг (100 % по масі), який є прозорою рідиною з температурою текучості нижче -60 °С, високою мірою прозорості при тривалому зберіганні за температури -40 градусів і кінематичною в'язкістю при 20 °С, що становить 5,9 мм^2/с.

Приклад 11

До змішувачу ввели 994,25 кг (99,425 % по масі) ізопропілового спирту, 0,1 кг (0,01 % масових) етанолу, 1 кг (0,1 % по масі) води, а потім 1 кг (0,1 % по масі) продукту конденсації діетилентриаміну з дистильованим олеїном, в якому основною складовою є олеїнова кислота $C_{18}H_{34}O_2$ і адипіновою кислотою, з кислотним числом 0,33 мг КОН/г, отриманого способом, описаним у прикладі 5. Після повного розчинення ввели 0,25 кг (0,025 % по масі) бензойної кислоти. Після повного завершення реакції бензойної кислоти ввели 0,3 кг (0,03 % по масі) олеїнової кислоти з кислотним числом 198 мг КОН/г, числом обмилення 200 мг КОН/г і йодним числом 100 г J2/100 г. Обидві реакції нейтралізації проводили за температури, що не перевищує 40 °С.

Потім ввели 2 кг (0,2 % по масі) оксиетильованого жирного аміну C_{18}, що містить 8 етоксигруп в молекулі, 1 кг (0,1 % по масі) дипропіленгліколю і 0,1 кг (0,01 % масових) силоксанового похідного з торговою назвою "Foam Ban HP732" виробництва компанії "Munzing". Після повного розчинення отримали інгібітор корозії у кількості 1000 кг (100 % по масі), який є прозорою рідиною з температурою текучості нижче -60 °С і кінематичною в'язкістю при 20 °С, що становить 2,1 мм^2/с.

У нафтових шахтах, оснащених дозувальними насосами з високою продуктивністю, необхідний інгібітор корозії з низькою кінематичною і динамічною в'язкістю в широкому діапазоні температур, і, отже, низьким вмістом активних інгредієнтів. Необхідні дози інгібітору можуть складати 1000, 2000 або 3000 мг/кг. Інгібітор корозії відповідно до прикладу 6 призначений для таких дозувальних насосів.

Приклад 12 - порівняльний.

До змішувача ввели 694 кг (69,4 % по масі) ізопропілового спирту, потім 200 кг (20 % по масі) відомого продукту конденсації діетилентриаміну з дистильованим олеїном з формулою (1'), з кислотним числом 0,9 мг КОН/г, отриманого відомим способом. Після повного розчинення було введено 45 кг (4,5 % по масі) крижаної оцтової кислоти. Після повного завершення реакції крижаної оцтової кислоти, з отриманням продукту по формулі (5'), що містить продукт, котрий не прореагував, з формулою (1'), ввели 10 кг (1 % по масі) полімеру жирної кислоти C_{18} з вмістом 79 % димеру і 19 % тримеру, з кислотним числом 190 мг КОН/р. Обидві реакції нейтралізації проводили за температури, що не перевищує 40 °С. Отримали кінцевий продукт, що містить суміш сполук формул (5') і (7').

Потім ввели 28 кг (2,8 % по масі) оксиетильованого жирного аміну C_{18}, що містить 8 етоксигруп в молекулі, 20 кг (2 % по масі) етиленгліколю, а потім 3 кг (0,3 % по масі) силоксанового похідного з торговою назвою "Foam Ban HP732" виробництва компанії "Munzing". Після повного розчинення отримали інгібітор корозії у кількості 1000 кг (100 % по масі), який є прозорою рідиною з температурою текучості нижче -60 °С і кінематичною в'язкістю за температури 20 °С, що становить 3,5 мм^2/с.

Приклад 13

Випробування антикорозійних властивостей інгібітору корозії для захисту видобувного устаткування, трубопроводів для транспортування нафти і резервуарів з нафтою відповідно до винаходу, виконали за допомогою тесту Wheel Tes за стандартом ASTM NACE 1 D 182 "Метод дослідження міцності захисного шару, утвореного інгібіторами корозії труб у свердловинах". Це традиційний метод випробування втрати ваги, що використовується для оцінки ефективності інгібітору шляхом імітації безперервного потоку корозійного робочого середовища.

А. Підготовка корозійної води: приготували корозійну воду згідно зі складом: 9,62 % NaCl і 0,305 % $CaCl_2$ і 0,186 % $MgCl_2$ $6H_2O$ і 89,89 % дистильованої води. Воду обробили барботажем азоту впродовж 30 хвилин, а потім впродовж 10 хвилин діоксидом вуглецю, до моменту отримання pH корозійної води в діапазоні від 4,4 до 4,8.

В. Підготовка парафінової олії (суміш ізопарафінових вуглеводнів): олію гомогенізували за температури 62 °С і потім розлили в тестові пляшки.

С Підготовка зразків металу: металеві пластини типу "Sand blasted mild steel Shim stock" розмірами 0,13 × 12,7 × 76 мм промили ацетоном, протерли сухою тканиною, зважили, зберігали в ексикаторі.

У пляшки місткістю 200 мл, з яких заздалегідь видалили повітря, ввели корозійну воду у кількості 90 мл і парафінову олію у кількості 10 мл. Потім ввели інгібітор відповідно до винаходу у кількості 10, 20 і 30 мг/кг, а у випадку інгібітору відповідно до прикладу 11 - у кількості 1000, 2000 і 3000 мг/кг в корозійне середовище. У підготовлені у такий спосіб пляшки помістили металеві пластини, описані в пункті С). У пляшки знову дозували двоокис вуглецю протягом приблизно 30 сек і герметично закрили. Пляшки помістили в термостат при температурі 65,5 °С в обертальному апараті, який обертався із швидкістю 15 об./хв. Випробування проводилося впродовж 72 годин. Після випробування з пляшок вийняли зразки металу, промили ізопропіловим спиртом, обробили 10 % розчином соляної кислоти впродовж 10-15 секунд. Потім зразки металу промили водою, ацетоном і спиртом, після чого зважили з точністю до 0,1 мг. Оцінювали втрату маси зразку металу, а також оцінювали можливу наявність точкової корозії.

Відсоток захисту від корозії розраховували на підставі втраті ваги зразку металу у присутності інгібітору W(inhib) і без інгібітору (0).

Відсоток захисту, % P = W(0) - W(inhib) /W(0) x 100 %

Результати випробувань антикорозійних властивостей інгібіторів корозії відповідно до прикладів 6, 7, 8, 9, 10 і 11, що містять нейтралізовану нову суміш модифікованих похідних імідазоліну згідно з винаходом за формулами (5), (6) і, необов'язково, (5'), а також (7), (8) і, необов'язково, (7'), в порівнянні з інгібітором корозії, отриманим згідно з прикладом 12 (порівняльним), що містить замість нейтралізованої суміші модифікованих похідних імідазоліну за формулою (5), (6) і, необов'язково, (5'), а також (7), (8) і, необов'язково, (7'), нейтралізований відомий продукт, отриманий відомим способом за допомогою реакції конденсації діетилентриаміну з олеїновою кислотою за формулою (5') і (7'), приведений в таблиці нижче.

Інгібітор корозії, що містить нейтралізовану суміш модифікованих похідних імідазолину відповідно до винаходу за формулами (5), (6) і, необов'язково (5'), а також (7), (8) і, необов'язково(7')							Інгібітор корозії, що містить нейтралізований відомий продукт, отриманий відомим способом за формулами (5) і (7').
За прикладом	6	7	8	9	10	11	12
Концентрація інгібітору корозії в корозійному середовищі [мг/кг]	[% захисту]						
10	83	85	78	81	82	-	72
20	89	90	84	86	88	-	79
30	96	97	93	95	97	-	90
1000	-	-	-	-	-	79	-
2000	-	-	-	-	-	83	-
3000	-	-	-	-	-	92	-

ПРОМИСЛОВА ПРИДАТНІСТЬ

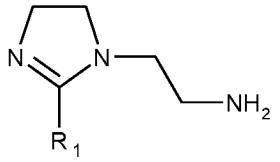
Наведені вище приклади показали, що інгібітор корозії для захисту гірничошахтного устаткування, нафтопроводів і резервуарів з сирою нафтою, а також спосіб його виробництва відповідно до винаходу, надає можливість його промислового застосування.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Інгібітор корозії для захисту видобувного устаткування, трубопроводів для транспортування нафти і резервуарів з нафтою, що містить похідні імідазоліну, оксіетиловані жирні моноаміни та спиртові розчинники, який **відрізняється** тим, що він містить:

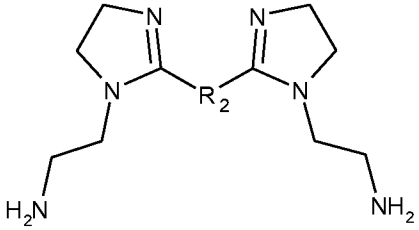
компонент а) у кількості від 0,155 до 85 мас. %, одержаний в результаті проведених процесів:

А) нейтралізації від 0,1 до 50 мас. % нової суміші модифікованих похідних імідазоліну із загальними формулами (1) та (2):



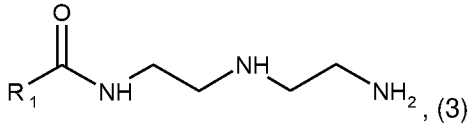
, (1)

де R_1: C_{11}-C_{21},



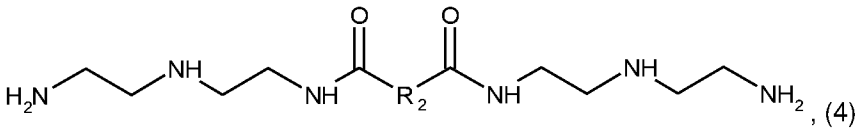
, (2)

де R_2: C_2-C_{10}, що є продуктом КОНденсації діетилентриаміну з жирними кислотами, що мають від 12 до 22 вуглецевих атомів у молекулі, і аліфатичними дикарбоновими кислотами, що містять від 4 до 12 атомів вуглецю в молекулі, яка здійснюється при збереженні молярного співвідношення діетилентриаміну і жирних кислот з аліфатичними дикарбоновими кислотами 1:0,80-0,99:0,01-0,10, при температурі не менше 140 °С, з одержанням суміші аміноамідів із загальними формулами (3) і (4):



, (3)

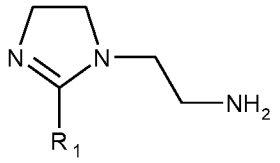
де R_1: C_{11}-C_{21}



, (4)

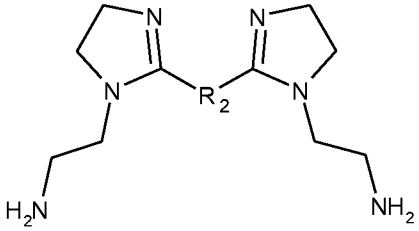
де R_2: C_2-C_{10} з кислотним числом <10 мг КОН/г,

і при підвищенні температури вище 180 °С, реакцію КОНденсації проводять далі, поки не буде одержана суміш сполук із загальними формулами (1) і (2):



, (1)

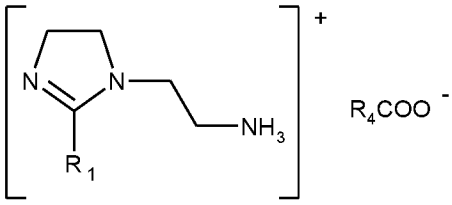
де R_1: C_{11}-C_{21},



, (2)

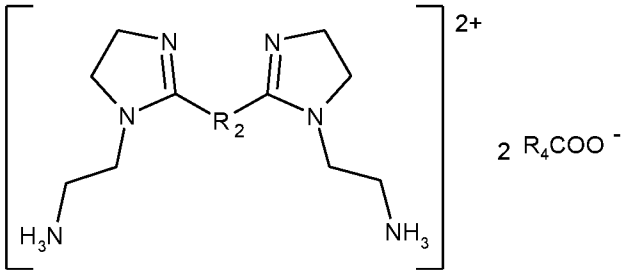
де R_2: C_2-C_{10} з кислотним числом <1 мг КОН/г,

з аліфатичною і/або ароматичною монокарбоновою кислотою, що містить від 1 до 7 атомів вуглецю в молекулі, що використовується в кількості від 0,025 до 25 мас. %, при збереженні масового співвідношення суміші сполук із загальними формулами (1), (2) і монокарбонової кислоти 1:0,15-0,70, з одержанням проміжного продукту, що є сумішшю сполук із загальними формулами (5), (6) і суміш не підданих нейтралізації сполук із загальними формулами (1), (2):



, (5)

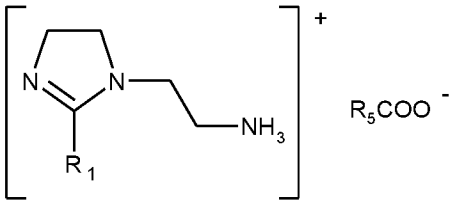
де R_1: C_{11}-C_{21}, R_4: H, C_1-C_6, ароматичний радикал (C_6H_5),



, (6)

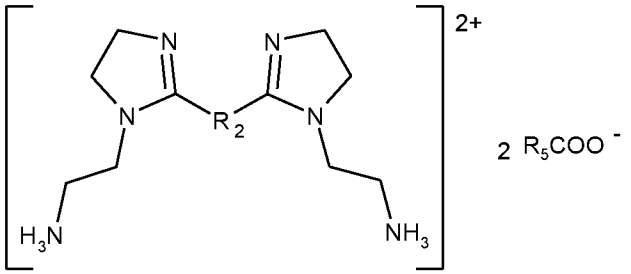
де R_2: C_2-C_{10}, R_4: H, C_1-C_6, ароматичний радикал (C_6H_5),

і B) подальшої нейтралізації одержаного проміжного продукту, який є сумішшю сполук із загальними формулами (5), (6) і суміші не підданих нейтралізації сполук із загальними формулами (1), (2), шляхом обробки жирними кислотами, що містять від 12 до 22 атомів вуглецю в молекулі, використаних в кількості від 0,03 до 10 мас. %, та/або полімерами на основі жирних кислот, що містять від 18 до 54 атомів вуглецю в молекулі, використаних в кількості від 0,03 до 10 мас. %, при збереженні масового співвідношення загальної маси суміші використаних в процесі сполук із загальними формулами (1), (2) і жирної кислоти та/або полімерів на її основі, що становить 1:0,02-0,5, з одержанням продукту, що містить суміш сполук із загальними формулами (7), (8):



, (7)

де R_1: C_{11}-C_{21}, R_5: C_{11}-C_{21} і/або C_{17}-C_{53},



, (8)

де R_2: C_2-C_{10}, R_5: C_{11}-C_{21} і/або C_{17}-C_{53},

причому після завершення процесу B) компонент a) має значення pH=6,5-7,5 і містить продукт, що є сумішшю сполук з формулами (5), (6), і продукт, що є сумішшю сполук з формулами (7), (8),

компонент b), яким є жирні аміни, що містять від 14 до 22 атомів вуглецю в молекулі і оксіетиловані з від 2 до 22 етоксигруп, в кількості від 0,01 до 20 мас. %;

компонент d), яким є аліфатичні спирти, що містять від 1 до 6 атомів вуглецю в молекулі в кількості від 15 до 99,6 мас. %, з можливим додаванням води.

2. Інгібітор корозії за п. 1, який **відрізняється** тим, що включає додатковий компонент c), яким є аліфатичні поліоли, в кількості від 0,1 до 50 мас. %.

3. Інгібітор корозії за п. 1, який **відрізняється** тим, що включає додатковий компонент e), яким є протипінний засіб, що є силоксановими похідними, переважно розгалуженими силоксановими полімерами, в кількості від 0,01 до 2 мас. %.

4. Інгібітор корозії за п. 1, який **відрізняється** тим, що як компонент a) містить продукт етапу A): нейтралізації оцтовою та/або бензойною кислотою нової суміші модифікованих похідних імідазоліну, що є продуктом КОНденсації діетилентриаміну з жирними кислотами, що містять від 12 до 22 атомів вуглецю в молекулі, і аліфатичними дикарбоновими кислотами, що містять від 6 до 10 атомів вуглецю в молекулі,

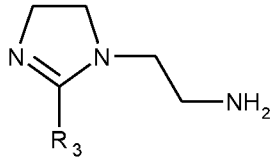
і B): подальшої нейтралізації утвореного проміжного продукту шляхом дії на нього жирних кислот з кислотним числом від 180 до 210 мг КОН/г, числом омилення від 180 до 210 мг КОН/г і йодним числом від 80 до 130 г J_2/100 г, в яких основним компонентом є олеїнова кислота $C_{18}H_{34}O_2$, і/або з полімерами на основі жирних кислот, що містять як основний компонент димери з кислотним числом від 190 до 197 мг КОН/г.

5. Інгібітор корозії за п. 4, який **відрізняється** тим, що як компонент a) містить продукт нейтралізації нової суміші модифікованих похідних імідазоліну крижаною оцтовою кислотою на етапі A).

6. Інгібітор корозії за п. 1, який **відрізняється** тим, що як компонент d) містить метанол, ізопропанол, етанол, з можливим додаванням води, або їх суміші з можливим додаванням води.

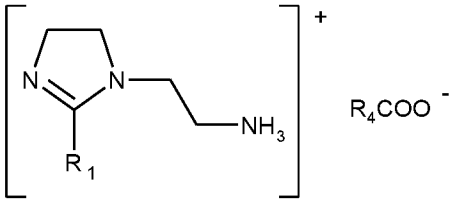
7. Інгібітор корозії за п. 2, який **відрізняється** тим, що як компонент c) містить аліфатичні поліоли, переважно етиленгліколь, гліцерин, пропіленгліколь, дипропіленгліколь, трипропіленгліколь або їх суміші.

8. Інгібітор корозії за будь-яким з пп. 1, 4 або 5, який **відрізняється** тим, що як компонент a) містить продукт нейтралізації нової суміші модифікованих похідних імідазоліну і продукт КОНденсації діетилентриаміну з жирними кислотами в кількості від 0,05 до 20 мас. %, що містять від 23 до 24 атомів вуглецю в молекулі, отриманого при температурі 180-280 °C з загальною формулою (1'):



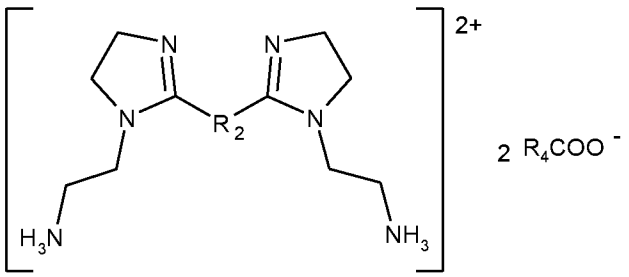
, (1')

де R_3: C_{22}-C_{23}, з одержанням проміжного продукту, що є сумішшю сполук із загальними формулами (5), (6) і (5') і суміш не підданих нейтралізації сполук із загальними формулами (1), (2) і (1'):



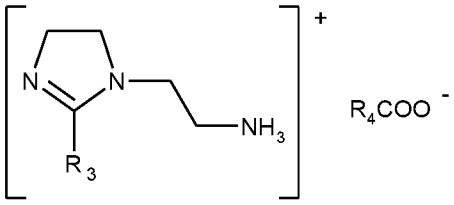
, (5)

де R_1: C_{11}-C_{21}, R_4: H, C_1 -C_6, ароматичний радикал (C_6H_5) ,



, (6)

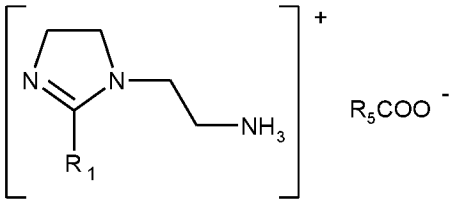
де R_2: C_2-C_{10}, R_4: H, C_1-C_6, ароматичний радикал (C_6H_5) ,



, (5')

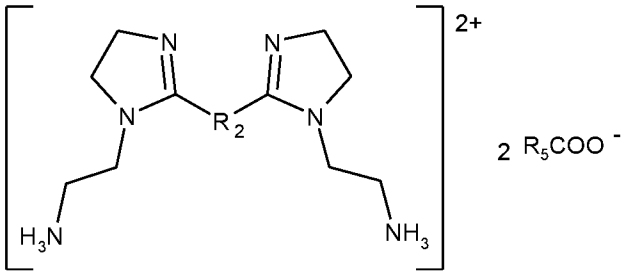
де R_3: C_{11}-C_{23}, R_4: H, C_1-C_6, ароматичний радикал (C_6H_5);

і B) - подальшої нейтралізації одержаного проміжного продукту, який є сумішшю сполук із загальними формулами (5), (6) і (5') і суміш не підданих нейтралізації сполук із загальними формулами (1), (2) і (1'), шляхом обробки його жирними кислотами, що містять від 12 до 22 атомів вуглецю в молекулі, використаних в кількості від 0,03 до 10 мас. %, та/або з полімерами жирних кислот, що містять від 18 до 54 атомів вуглецю в молекулі, використаних в кількості від 0,03 до 10 мас. %, при збереженні масового співвідношення загальної маси суміші використаних в процесі сполук із загальними формулами (1), (2) і (1') і жирної кислоти та/або полімерів, що становить 1:0,02-0,5, з отриманням продукту, що містить суміш сполук із загальними формулами (7), (8) і (7'),



, (7)

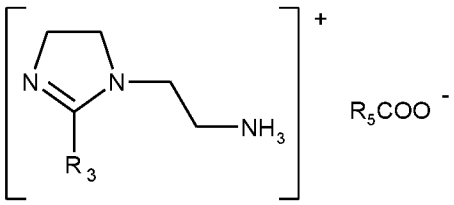
де R_1: C_{11}-C_{21}, R_5: C_{11}-C_{21} і/або C_{17}-C_{53},



, (8)

де R_2: C_2-C_{10},

R_5: C_{11}-C_{21} і/або C_{17}-C_{53},



, (7')

де R_3: C_{11}-C_{23},

R_5: C_{11}-C_{21} і/або C_{17}-C_{53},

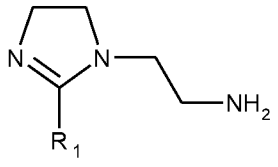
причому після завершення процесу B) компонент a) має значення pH=6,5-7,5 і містить продукт, що є сумішшю сполук з формулами (5), (6) і (5'), і продукт, що є сумішшю сполук з формулами (7), (8) і (7').

9. Інгібітор корозії за будь-яким з пп. 1, 4, 5 або 8, який **відрізняється** тим, що він містить компонент a) в кількості від 1,55 до 51 мас. %.

10. Спосіб одержання інгібітору корозії для захисту видобувного устаткування, трубопроводів для транспортування нафти і резервуарів з нафтою, що включає нейтралізацію похідного імідазоліну і додавання наступних компонентів інгібітору, який **відрізняється** тим, що він включає наступні етапи:

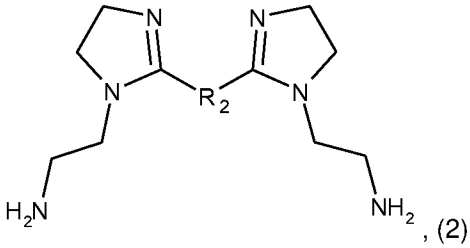
I) одержання компонента a) в середовищі реакції, що містить компонент d), яким є аліфатичні спирти, що містять від 1 до 6 атомів вуглецю в молекулі в кількості від 15 до 90,6 мас. %, з можливим додаванням води, що включає такі процеси:

A) нейтралізація нової суміші модифікованих похідних імідазоліну із загальними формулами (1) і (2):



, (1)

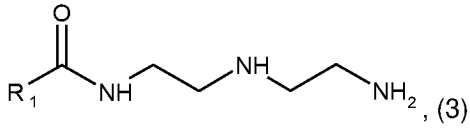
де R_1: C_{11}-C_{21},



, (2)

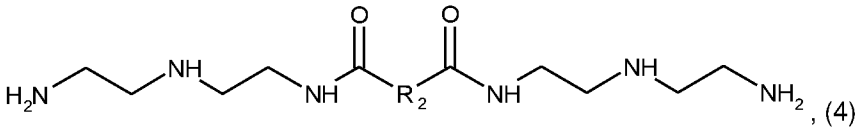
де R_2: C_2-C_{10},

що є продуктом KOHденсації діетилентриаміну з жирними кислотами, що містять від 12 до 22 вуглецевих атомів в молекулі, і аліфатичними дикарбоновими кислотами, що містять від 4 до 12 атомів вуглецю в молекулі, яка здійснюється при збереженні молярного співвідношення діетилентриаміну і жирних кислот з аліфатичними дикарбоновими кислотами 1:0,80-0,99:0,01-0,10, при температурі не менше 140 °C, з одержанням суміші аміноамідів із загальними формулами (3) і (4):



, (3)

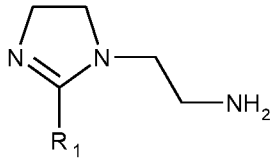
де R_1: C_{11}-C_{21},



, (4)

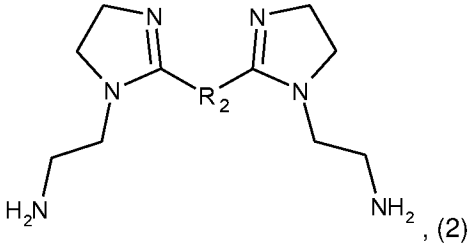
де R_2: C_4-C_8, з кислотним числом <10 мг KOH/г,

і, при підвищенні температури вище 180 °C, реакцію KOHденсації проводять далі, поки не буде одержана суміш сполук із загальними формулами (1) і (2):



, (1)

де R_1: C_{11}-C_{21},

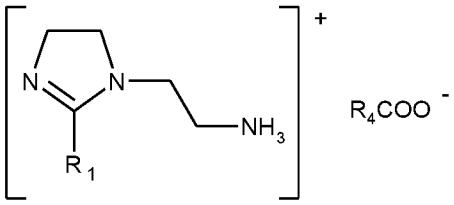


, (2)

де R_2: C_4-C_8, з кислотним числом <1 мг KOH/г,

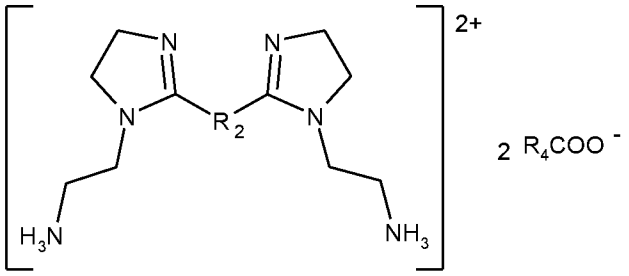
використаній в кількості від 0,1 до 50 мас. %, з аліфатичною та/або ароматичною монокарбоновою кислотою, що містить від 1 до 7 атомів вуглецю в молекулі, що використана в кількості від 0,025 до 25 мас. %, при збереженні масового співвідношення суміші сполук із загальними формулами (1), (2) і монокарбонової кислоти 1:0,15-0,70, з одержанням проміжного

продукту, що є сумішшю сполук із загальними формулами (5), (6) і суміш не підданих нейтралізації сполук (1), (2):



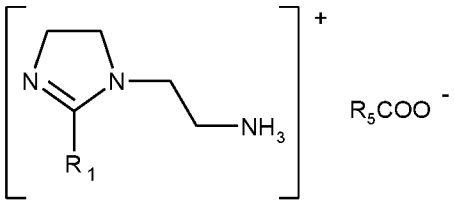
, (5)

де R_1: C_{11}-C_{21},
R_4: H, C_1-C_6, ароматичний радикал (C_6H_5),



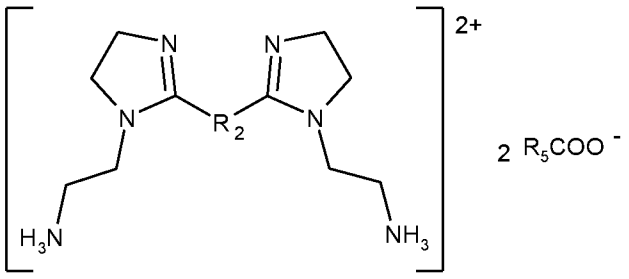
, (6)

де R_2: C_2-C_{10},
R_4: H, C_1-C_6, ароматичний радикал (C_6H_5),
і B) подальша нейтралізація одержаного проміжного продукту, який є сумішшю сполук із загальними формулами (5), (6) і суміш не підданих нейтралізації сполук із загальними формулами (1), (2), шляхом обробки його жирними кислотами, що містять від 12 до 22 атомів вуглецю в молекулі, що використані в кількості від 0,03 до 10 мас. %, та/або полімерами жирних кислот, що містять від 18 до 54 атомів вуглецю в молекулі, що використані в кількості від 0,03 до 10 мас. %, при збереженні масового співвідношення загальної маси суміші використаних в процесі сполук із загальними формулами (1), (2) і жирної кислоти та/або полімерів, що становить 1:0,02-0,5, з одержанням продукту, що містить суміш сполук із загальними формулами (7), (8), в якому процес B) проводять до одержання компоненту a) pH=6,5-7,5, що містить продукт, що є сумішшю сполук з формулами (5), (6), і продукт, що є сумішшю сполук з формулами (7), (8):



, (7)

де R_1: C_{11}-C_{21},
R_5: C_{11}-C_{21} і/або C_{17}-C_{53},



, (8)

де R_2: C_2-C_{10},
R_5: C_{11}-C_{21} і/або C_{17}-C_{53},
II) введення компонента a), використаного у кількості від 0,155 до 85 мас. %, і компонента d), подальших компонентів інгібітору:

компонента b), яким є жирні аміни, що містять від 14 до 22 атомів вуглецю в молекулі, і оксіетиловані з від 2 до 20 етоксигруп в кількості від 0,01 до 20 мас. %.

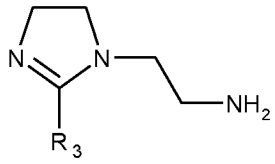
11. Спосіб за з п. 10, який **відрізняється** тим, що етап II включає введення до компонента a) додаткового компонента c), яким є аліфатичні поліоли, в кількості від 0,1 до 50 мас. %.

12. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що етап II включає введення до компонента a) додаткового компонента e), яким є протипінний засіб, що є силоксановими похідними, переважно розгалуженими силоксановими полімерами, в кількості від 0,01 до 2 мас. %.

13. Спосіб за будь-яким з пунктів 8-10, який **відрізняється** тим, що в процесі A) проводять нейтралізацію оцтовою та/або бензойною кислотою нової суміші модифікованих похідних імідазоліну, що є продуктом КОНденсації діетилентриаміну з жирними кислотами, що містять від 12 до 22 атомів вуглецю в молекулі, і аліфатичними дикарбоновими кислотами, що містять від 6 до 10 атомів вуглецю в молекулі, після чого в процесі B) здійснюють нейтралізацію одержаного проміжного продукту шляхом дії на нього жирних кислот з кислотним числом від 180 до 210 мг KOH/г, числом омилення від 180 до 210 мг KOH/г і йодним числом від 80 до 130 г J_2/100 г, в яких основним компонентом є олеїнова кислота $C_{18}H_{34}O_2$, та/або полімерів жирних кислот, що містять як основний компонент димери з кислотним числом від 190 до 197 мг KOH/г.

14. Спосіб за п. 11, який **відрізняється** тим, що нейтралізацію нової суміші модифікованих похідних імідазоліну проводять з використанням крижаної оцтової кислоти на етапі A).

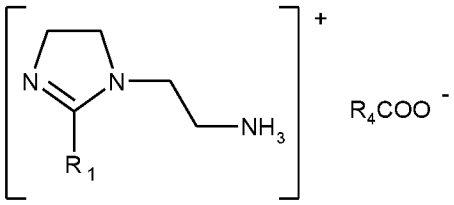
15. Спосіб за будь-яким з пп. 10, 13 або 14, який **відрізняється** тим, що на етапі A) здійснюють нейтралізацію нової суміші модифікованих похідних імідазоліну і продукт КОНденсації діетилентриаміну з жирними кислотами в кількості від 0,05 до 20 мас. %, що містять від 23 до 24 атомів вуглецю в молекулі, одержаного при температурі 180-280 °C з загальною формулою (1'):



, (1')

де R_3: C_{22}-C_{23},

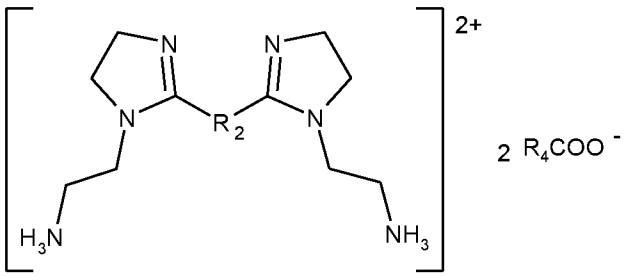
при збереженні масового співвідношення суміші сполук із загальними формулами (1), (2) і (1') і монокарбонової кислоти 1:0,15-0,70, з одержанням кінцевого продукту, що є сумішшю сполук із загальними формулами (5), (6) і (5'):



, (5)

де R_1: C_{11}-C_{21},

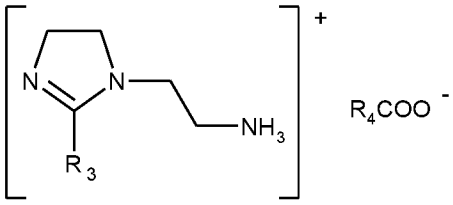
R_4: H, C_1-C_6, ароматичний радикал (C_6H_5),



, (6)

де R_2: C_2-C_{10},

R_4: H, C_1-C_6, ароматичний радикал (C_6H_5),

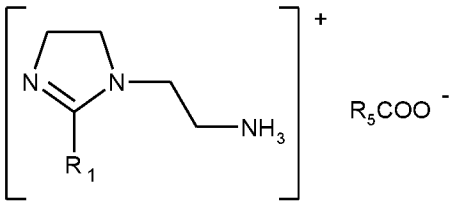


, (5')

де R_3: C_{11}-C_{23}

R_4: H, C_1-C_6, ароматичний радикал (C_6H_5);

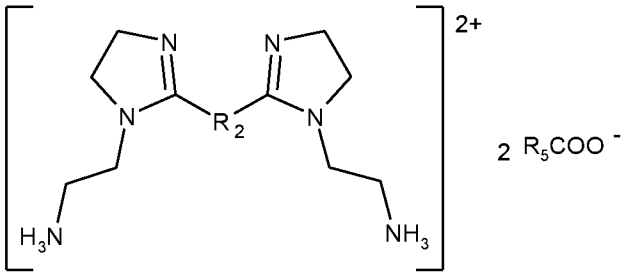
і B) подальшій нейтралізації одержаного проміжного продукту, який є сумішшю сполук із загальними формулами (5), (6) і (5'), і суміш не підданих нейтралізації сполук із загальними формулами (1), (2) і (1') при збереженні масового співвідношення загальної маси суміші використаних в процесі сполук із загальними формулами (1), (2) і (1') і жирної кислоти та/або полімерів, що становить 1:0,02-0,5, з одержанням продукту, що містить суміш сполук із загальними формулами (7), (8) і (7'),



, (7)

де R_1: C_{11}-C_{21},

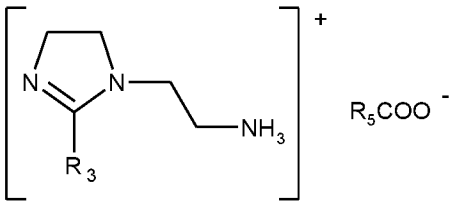
R_5: C_{11}-C_{21} і/або C_{17}-C_{53},



, (8)

де R_2: C_2-C_{10},

R_5: C_{11}-C_{21} і/або C_{17}-C_{53},



, (7')

де R_3: C_{11}-C_{23},

R_5: C_{11}-C_{21} і/або C_{17}-C_{53},

причому після завершення процесу B) компонент a) містить продукт, що є сумішшю сполук з формулами (5), (6) і (5'), і продукт, що є сумішшю сполук з формулами (7), (8) і (7').

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601