



(19) **UA** (11) **30 748** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 23F 11/04, 11/10**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 98042201, 29.04.1998

(24) Дата начала действия патента: 17.02.2003

(46) Дата публикации: 15.02.2003

(72) Изобретатель:

Зуев Александр Васильевич, UA,
Кривошеев Вадим Федорович, UA,
Маркус Герш Аронович, UA,
Мирошниченко Людмила Евгениевна, UA,
Нардеков Василий Васильевич, UA,
Шелегов Борис Витальевич, UA,
Фонберг Вячеслав Михайлович, UA

(73) Патентовладелец:

Украинско-Английское совместное предприятие
в форме общества с ограниченной
ответственностью "Научно-производственное
объединение "Инкор", UA

(54) ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области защиты черных металлов от коррозии, в частности к составу ингибиторов для кислых сред и может быть использовано в нефтяной и газовой промышленности для защиты скважинного и промышленного оборудования, а также в химической, коксохимической и других отраслях промышленности для защиты оборудования, которое работает в кислых средах. Ингибитор содержит продукт конденсации каменноугольных пиридиновых основ и каменноугольных фенолов, свободные каменноугольные пиридиновые основы, бензол и его метилпроизводные при следующем соотношении компонентов, % по массе:

- продукт конденсации каменноугольных пиридиновых основ и каменноугольных фенолов - 15-50;
- свободные каменноугольные пиридиновые

основы - 10-30;

- бензол и его метилпроизводные - 10-50;

Изобретение обеспечивает повышенную защиту и высокие технологические свойства при использовании его как в малокислых, так и очень кислых средах. При кислотной обработке скважины изобретение не снижает эффективность влияния очень кислых (15 - 30%) растворов кислоты на продуктивный пласт. Изобретение дает возможность производства исходных компонентов состава на основе доступной и дешевой сырьевой базы.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 2, 15.02.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **30 748** (13) **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **C 23F 11/04, 11/10**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
 UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
 PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 98042201, 29.04.1998

(24) Effective date for property rights: 17.02.2003

(46) Publication date: 15.02.2003

(72) Inventor:

Zuiev Oleksandr Vasyliovych, UA,
 Kryvosheiev Vadym Fedorovych, UA,
 Markus Hersh Aronovych, UA,
 Miroshnychenko Liudmyla Yevhenivna, UA,
 Nardekov Vasyl Vasyliovych, UA,
 Shelehev Borys Vitaliiovych, UA,
 Fonberh Viacheslav Mykhailovych, UA

(73) Proprietor:

Ukrainian English Joint Venture in the Form
 of Limited Liability Company
 "Research-and-Production Association "Inkor", UA

(54) **A FERROUS METALS CORROSION INHIBITOR IN ACID MEDIA**

(57) Abstract:

The invention relates to the field of ferrous metals corrosion protection, particularly to the composition of inhibitors for acid media and can be used in petroleum and gas industries for protection the downhole and field equipment, and also in chemical, by-product-coking industries and other fields for protecting the equipment working in acid media. Inhibitor contains the condensation product of coal pyridine bases and coal phenols, free coal pyridine bases, benzol and methyl derivatives thereof with the following ratio of components, in % of volume:

- the condensation product of coal pyridine bases and coal phenols – 15-20;
- free coal pyridine bases – 10-30;

- benzol and methyl derivatives thereof – 10-50.

The invention provides an increased protection and high technological properties while using thereof both in low acid and highly acid media. In acid treatment of the well the invention does not reduce efficiency of impact of highly acid (15-30 %) solution on the producing formation. The invention provides the possibility to produce original components on the basis of available and inexpensive raw basis.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 2, 15.02.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 3 0 7 4 8 C 2

U A 3 0 7 4 8 C 2



(19) **UA** (11) **30 748** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 23F 11/04, 11/10**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
98042201, 29.04.1998

(24) Дата набуття чинності: 17.02.2003

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(декларційного патенту): 15.02.2003

(72) Винахідник(и):

Зуєв Олександр Васильович, UA,
Кривошеєв Вадим Федорович, UA,
Маркус Герш Аронович, UA,
Мірошніченко Людмила Євгеновна, UA,
Нардеков Василь Васильович, UA,
Шелегов Борис Віталійович, UA,
Фонберг В'ячеслав Михайлович, UA

(73) Власник(и):

Українсько-Англійське спільне підприємство у
формі товариства з обмеженою
відповідальністю "Науково-виробниче
об'єднання "Інкор", UA

(54) ІНГІБІТОР КОРОЗІЇ ЧОРНИХ МЕТАЛІВ У КИСЛИХ СЕРЕДОВИЩАХ

(57) Реферат:

Винахід відноситься до галузі захисту чорних металів від корозії, а саме до складу інгібіторів для кислих середовищ і може бути використаний у нафтовій і газовій промисловості для захисту свердловинного і промислового устаткування, а також у хімічній, коксохімічній і інших галузях промисловості для захисту устаткування, яке працює у кислих середовищах. Інгібітор містить продукт конденсації кам'яновугільних піридинових основ і кам'яновугільних фенолів, вільні кам'яновугільні піридинові основи, бензол і його метилпохідні при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

- продукт конденсації кам'яновугільних

піридинових основ і кам'яновугільних фенолів - 15-50;

- вільні кам'яновугільні піридинові основи - 10-30;

- бензол і його метилпохідні - 10-50;

Винахід забезпечує підвищений захист і високі технологічні властивості при використанні його як у малокислих, так і дуже кислих середовищах. При кислотній обробці свердловин винахід не знижує ефективність впливу дуже кислих (15 - 30%) розчинів кислоти на продуктивний пласт. Винахід дає можливість виробництва вихідних компонентів складу на основі доступної і дешевої сировинної бази.

UA 30748 C2

UA 30748 C2

Опис винаходу

Цей винахід має відношення до галузі захисту чорних металів від корозії та більш конкретно до складів для захисту від корозійного впливу кислих середовищ на метал труб та устаткування і призначено для використання в основному у нафтової і газовій промисловості на об'єктах видобудку, підготовки, транспорту та переробки нафти і газу, до складу яких входять кислі компоненти, такі як, в основному, сірководень, а також двоокис вуглецю, сольові розчини, слабкі розчини неорганічних та органічних кислот, які звичайно присутні у свердловинних флюїдах.

Склад, що заявляється, призначено також для захисту від корозії металів у розчинах соляної кислоти, яка спеціально подається до свердловини з технологічних міркувань.

Для вищезазначених цілей винахід може бути використано і в інших галузях промисловості, таких як хімічна, нафтохімічна, коксохімічна та інш.

Склад, що заявляється, являє собою суміш, до складу якої входять компоненти, які одержуються конденсацією амінів і/або їх похідних, зокрема піридинів, і органічних кислих сполук.

На об'єктах видобутку нафти і газу широко застосовують інгібітори корозії з метою запобігання впливу на метал труб і устаткування як дужекислих, так і малоокислих середовищ.

Дужекислим середовищем для вищезгаданих об'єктів є в основному 15 - 30% розчин кислоти (соляної, сірчаної або плавикової), що періодично подається до свердловин при їх кислотній обробці з метою підвищення нафтогазовіддачі пласта. У кислоті розчиняють інгібітор концентрацією від 0,5 до 2г/л. Приготовлений таким чином розчин кислоти через міжтрубний простір свердловини подається під певним тиском на її забій. Розчин кислоти проникає до тріщин і дрібних пор, які є у пласті, і розширює їх, підвищуючи таким чином нафтогазовіддачу пласта і продуктивність свердловини. Інгібітор використовують, в основному для захисту від корозії обсадних, насосно-компресорних труб (НКТ) і свердловинного устаткування.

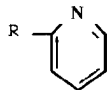
Малоокисле середовище являють собою такі агресивні речовини як сірководень, вуглекислота, кисень, соляні розчини, слабкі неорганічні і органічні кислоти, які, звичайно, присутні у флюїдах нафтових і газоконденсатних свердловин. Інгібітор корозії постійно або періодично подають у міжтрубний простір з метою запобігання агресивного впливу вказаних речовин на обсадні та насосно компресорні труби (НКТ), шлейфи та інше промислове устаткування. Розчин інгібітора в точно дозованій кількості за дією сили тяжіння надходить до забою свердловини і потоком нафти або газу по НКТ виноситься на поверхню.

Залежно від складу і значень рН середовища, умов роботи устаткування, конструктивних матеріалів, технологічних вимог, доступної сировинної бази і інших чинників на об'єктах видобутку, підготовки, транспорту і переробки нафти і газу застосовують інгібітори корозії різного типу і складу.

Широко відомо застосування інгібіторів корозії чорних металів у кислих середовищах на основі гетероциклічних амінів. Так, є відомий склад для захисту від корозії сталі марки 3 в розчинах, які містять іони хлору, на базі вищих піридинових основ з двома або п'ятьма піридиновими кільцями [1]. Вищі (синтетичні) піридинові основи є побічним продуктом виробництва 2-метил-5етил піридину і містять сполуки піридинового ряду різного складу з високою молекулярною вагою. Основною вадою цього інгібітора є обмежена галузь застосування, тому що, по-перше, його рекомендовано застосовувати тільки для сталі марки 3 і неможливо ефективно використовувати для захисту нафтогазового устаткування, виготовленого із сталі інших марок; по-друге, інгібітор рекомендовано для використання тільки у водяних розчинах соляної кислоти. Оскільки інгібітор призначено для використання в розчинах порівняно високої концентрації (близько 4 - 5Н) принципово можливе його використання для соляно-кислотної обробки свердловин. Але через низькі фізико-хімічні властивості для цього він повинен бути удосконалений з урахуванням особливостей використання, властивостей свердловинних і промислових флюїдів та устаткування.

Друга істотна вада вищезгаданого інгібітора полягає в обмеженій сировинній базі тому, що синтетичні піридинові основи є побічним продуктом отримання 2-метил-5етил піридину взаємодією паральдегіду з NH_3 у присутності $\text{CH}_3\text{COONH}_2$ при виробництві синтетичного каучуку. Об'єм виробництва 2-метил-5етил піридину є обмежений, що складає дефіцит піридинових основ і підвищує їх вартість [2].

Є відомий інгібіторний склад І-1-А, який є удосконаленням інгібітора, згаданого вище (посилання 1). Склад являє собою суміш алкілпіридинів загальної формули



де R - алкіл з числом атомів вуглецю від 1 до 12 [3].

І-1-А є скорочене промислове найменування інгібітора. Цей інгібітор має достатньо високу захисну дію у дужекислих середовищах, якими є флюїди сірководеньмісних нафтових і газових свердловин під час їх соляно-кислотної обробки. Однак його використання при видобутку нафти і газу, а також при їх транспортуванні і переробці неможливо через низку притаманних їм вад, серед яких істотними є:

висока температура застигання у межах від мінус 5° до мінус 12°С, що виключає його застосування, наприклад, в умовах крайньої Півночі при середньозимових температурах від мінус 25°С до мінус 30°С; висока в'язкість при 0°С, яка перевищує 12 000сст і зумовлює наявність спеціальних засобів і відповідних затрат на зниження в'язкості для створення умов подавання і вводу інгібітора;

висока поверхнева активність, яка спричиняє стабілізацію емульсії "вода-масло" (пластова вода - сира нафта; водні розчини метанолу (інгібітора гідратуутворення) - вуглеводневий конденсат);

обмежена розчинність у флюїдах нафтогазових свердловин (підвищення розходу, забивання дозувального обладнання, наприклад регуляторів розходу рідини РРЖ-2);

схильність до спінування амінів-поглиначів H_2S , унаслідок чого порушується нормальний режим і знижується міра очищення газу від сірководню на заводських абсорбційних установках;

високий вміст смолоподібних компонентів, не розчинних у газоконденсаті і нафті, що призводить до їх забруднення смолами.

До вад цього інгібітора, також як і попереднього, слід віднести і обмеженість сировинної бази.

Відомим є також інгібіторний склад, який використовується для кислотної обробки свердловин соляною кислотою (концентрацією 15 - 30%) окремо або в суміші з плавиковою чи оцтовою кислотою і у меншій мірі з фосфорною кислотою, який являє собою суміші амінів, таких як додециламіні, алкілаквиноліні (alkil aquinolines), алкілпіридини і ацетиленетаноли (acetylenic ethanols) з пропаргиловим спиртом [4]. Маючи прийнятний захисний ефект, склади разом з тим є недостатньо ефективним у малоокислих середовищах через його нераціональний (зайвий) розхід. Він має і ту ваду, що припускає використання цільових продуктів, які є вихідними компонентами суміші, що підвищує вартість інгібіторних складів.

Є відомим також інгібіторний склад для малоокислих середовищ, який застосовується для захисту металу труб і устаткування нафтових свердловин від дотику з кислими компонентами свердловинних флюїдів, такими як H_2S , CO_2 і O_2 , сольовий розчин, слабкі органічні кислоти [5]. Інгібітор є продуктом реакції поліаміну або поліамінів з дікарбонною кислотою з числом вуглецевих атомів від C_2 до C_{12} . Він має достатні захисні властивості у зв'язку з тим, що його вихідні компоненти, в основному поліаміни, мають підвищену молекулярну вагу. Разом з тим склад має істотну ваду, яка полягає в тому, що він не забезпечує ефективного захисту у дуже кислих середовищах, які мають місце у свердловині при додаванні до її флюїду (малоокислій продукції) концентрованого розчину кислоти, що подається до забою свердловини у періоди кислотної обробки. Інгібіторний склад у зв'язку з цим вважається неефективним, коли вміст усіх кислих агентів у флюїді дорівнює більше ніж 300мг/л.

Відомими є також інші інгібіторні склади, які являють собою продукт конденсації амінів і органічних кислих сполук.

Є відомі інгібітори корозії чорних металів ИКОНП і ИКОМЭП, які є продуктами конденсації відповідно синтетичного піридину і синтетичних піридинових основ з кубовими залишками синтетичних жирних кислот (СЖК), які застосовуються для захисту устаткування газоконденсатних свердловин при концентраціях 50 - 250мг/л і забезпечують захисний ефект 97,8 - 99,5% [6]. Інгібітори мають декілька вищу захисну дію порівняно з інгібіторами такого ж самого класу (що мають у своєму складі піридин і/або піридинові основи), один із яких згаданий у посиланні [2] даного опису, завдяки ефекту конденсації, у результаті якої з'єднуються між собою молекули вихідних речовин і перетворюються в укрупнені молекули. Це в свою чергу призводить до того, що речовини, котрі входять до складу продукта конденсації, мають більшу молекулярну вагу ніж молекулярна вага вихідних речовин. За основними показниками, перевагами і вадами інгібітори є порівняні з інгібітором, уведеним у посиланні [3]. Але вони мають інші вади: не забезпечують захисту від вуглекислотної корозії і розкладаються у присутності метанолу, що як інгібітор гідратуутворювання вводиться до свердловини разом з інгібітором корозії.

Найбільш близьким за технічною суттю і результатом, який досягається, є інгібітор сірководневої корозії чорних металів у малоокислих середовищах [7], що містить продукт конденсації піридинових основ і органічних кислих сполук, одноатомний спирт і нафтову вуглеводневу фракцію, в якому органічні кислоти являють собою синтетичні жирні кислоти фракцій з C_5 - C_6 або C_7 - C_9 , а піридинові основи являють собою вищі синтетичні піридинові основи за таким співвідношенням компонентів, ваг %:

Продукт конденсації вищих синтетичних піридинових основ і синтетичних жирних кислот з C_5 - C_6 або C_7 - C_9 15,0 - 80,0;

Одноатомний спирт 19,9 - 15,0;

Нафтова вуглеводнева фракція 0,1 - 35,0.

Цей інгібітор позбавлений вищезгаданих технологічних вад і характеризується тим, що:

має температуру застигання мінус 60°C;

його в'язкість при 0°C дорівнює $18 * 10^6 \text{ мм}^2/\text{сек}$;

залишковий вміст метанолу у газоконденсаті після розділення емульсії у присутності даного складу (500мг/л) не перевищує 0,07% (мас.), що дозволяє віднести його до слабких стабілізаторів емульсії;

спінування діетаноламіну - поглинача H_2S у присутності інгібітора (0,25% мас.) не перевищує фонових показників (без інгібітора висота піни досягає 140мм);

вміст смол у рідких вуглеводнях у присутності даного складу не перевищує 3,5мг на 100мл, що в декілька разів (> 6 разів) нижче, ніж при застосуванні інгібітора, уведеного в посиланні [6].

Маючи вищезгадані технологічні переваги і достатній захист у малоокислих середовищах, інгібітор має істотну ваду, яка полягає в тому, що він знижує ефективність своєї захисної дії при низьких значеннях рН водного середовища в суміші "вуглеводень - вода", що має місце при соляно-кислотних обробках свердловин внаслідок більш слабких адсорбційних властивостей вихідних компонентів. Додавання до цього інгібітора іншого інгібітора, який рекомендовано для соляно-кислотної обробки, наприклад И-1-А, вказаного у посиланні [3], небажано через низькі експлуатаційно-технічні характеристики, перелічені вище.

До вад даного інгібітора, також як і інгібіторів за посиланнями 1, 3 і 6, відноситься обмеженість

сировинної бази.

Виявлені при дослідженні рівня техніки обмеження і вади, притаманні складам інгібіторів корозії на основі синтетичних кислих і синтетичних амінових сполук, а також інші не вказані вище вади обумовлюють потребу в розробці нового інгібіторного складу, який забезпечує оптимальний захист свердловинних труб і устаткування від агресивного впливу як малоокислих середовищ у виді звичайно присутніх у нафтогазових флюїдах H_2S , CO_2 , O_2 , сольових розчинів, так і одночасно у лужеокислих середовищах у виді розчинів (15...30%) неорганічних кислот, які долаються до свердловинних флюїдів у період кислотної обробки. Тому головним завданням винаходу є задоволення цієї потреби, обумовленої прагненням мати і використовувати на свердловині єдиний двоцільовий інгібітор корозії - як для малоокислих, так і для дужеокислих середовищ. При цьому рішення даного завдання передбачає створення інгібітора, який зберігає високі технологічні показники інгібітора-прототипу, а також не знижує ефективності впливу на продуктивний пласт дужеокислого середовища.

Другим завданням винаходу є розробка інгібітора корозії чорних металів, виробництво вихідних компонентів якого може бути здійснено на основі широкої і отже доступної і дешевої сировинної бази.

Поставлене завдання розв'язується тим, що в інгібіторі корозії чорних металів у кислих середовищах, який містить продукт конденсації піридинових основ і органічних кислих сполук, зроблено такі структурні зміни:

1) введено додаткові інгредієнти, такі як:

вільні кам'яновугільні піридинові основи (Під кам'яновугільними піридиновими основами (КПОС) слід розуміти сполуки, які утворюються при коксуванні кам'яного вугілля і виділяються до коксового газу. Вони являють собою суміш гетероциклічних азотовмісних сполук (піридин, хінолін, пірол і їх похідні), які вміщують деяку кількість ароматичних амінів (анілін і його похідні) [8] Вільні КПОС - це КПОС, хімічно не зв'язані з кінцевими продуктами процесу конденсації, тобто їх частка, яка не прореагувала або надлишкова частка КПОС.); бензол;

метилпохідні бензолу;

2) як продукт конденсації піридинових основ і органічних кислих сполук введено продукт конденсації суміші кам'яновугільних піридинових основ і кам'яновугільного фенолу (Під кам'яновугільним фенолом слід розуміти продукт, який видобувають з фенольної і нафталінової фракції кам'яновугільної смоли [9].) і його метилпохідних:

3) встановлено співвідношення інгредієнтів, % мас.:

Продукт конденсації кам'яновугільних піридинових основ і кам'яновугільного фенолу і його метилпохідних 15 - 50;

Вільні кам'яновугільні піридинові основи 10 - 40;

Бензол і його метилпохідні 10 - 50.

При цьому як бензол і його метилпохідні використовують так звану БТК фракцію (бензол - толуол-кислот).

Природні (натуральні) піридини і феноли, що утворюються при коксуванні кам'яного вугілля, являють собою суміші великої кількості органічних речовин, які мають різну структуру і фізико-хімічні властивості, що сприяє адсорбуванню цих речовин на твердій поверхні і утворенню захисної антикорозійної плівки, у тому числі за рахунок ефекту стеричної дії, що у свою чергу спричиняє ефект синергізму. Піридини і феноли у конденсованому виді значно підвищують свою захисну дію, і ці компоненти є основною інгібіторною групою складу, що заявляється.

Бензол і його метилпохідні виконують функцію розчинника, надаючи складу такі фізико-хімічні властивості, які забезпечують йому високі технологічні показники.

Застосування згідно з винаходом як бензолу і його метилпохідних БТК фракції забезпечує не тільки розчинювання компонентів, які є інгібіторами корозії, але й дозволяє підвищити захисні властивості цих компонентів. Це досягається тим, що БТК фракція у своєму складі містить не тільки бензол і його метилпохідні, але й суміш сірко-, азот- і кисеньвмісних сполук. Ці сполуки самі мають властивості інгібіторів корозії у сірководеньвмісних і кислих середовищах, і додають свою дію до захисної дії згаданої основної інгібіторної групи. Проведеними дослідженнями при розробці інгібіторного складу встановлено, що добавлення БТК фракції до основної інгібіторної рупи (піридинових основ і фенолів) призводить до значного підвищення захисних властивостей цієї групи, тобто до виникнення ефекту синергізму.

Таким чином, винаходом пропонується склад, який являє собою дужедіючий інгібітор корозії і саме завдяки цьому ефективний для застосування у малоокислих і дужеокислих середовищах при високих технологічних властивостях. Винаходом вирішено завдання утворення двоцільового інгібітора.

Винаходом також вирішено завдання утворення інгібітора, який не потребує для свого виготовлення цільового продукту (бензолів і його гомологів), і кваліфікованого використання БТК фракції.

Аналіз відомих складів інгібіторів корозії чорних металів показав, що одна з складових частин інгібітора, що заявляється, - кам'яновугільні піридинові основи (КПОС) є відомою [10]. А саме є відомим інгібітор корозійного механічного зруйнування сталі у сірководневих середовищах, який містить такі компоненти, % мас.

коксохімічні основи піридинові 8 - 18;

хінолін 20 - 40;

ізохінолін 10 - 20;

метилпохідні хіноліну і ізохіноліну 30 - 45;

продукт взаємодії індолу і карбазолу 2 - 7.

Порівняння цього складу і складу, що заявляється, показує, що КПОС у цих складах, по-перше, застосовані у

різних середніх частках (13% і 25%) і у різних інтервалах значень граничних часток (10% і 30%); по-друге КПОС сполучаються з іншими компонентами. Крім того слід зауважити, що згідно з посиланням (12) КПОС входять до складу інгібітора, який призначено в основному для запобігання корозійно-механічного зруйнування металу, в той час як згідно з винаходом КПОС входять до складу інгібітора загальної корозії. Тому наявність КПОС у відомому складі (12) не забезпечує цьому складові тих властивостей, які він виявляє у рішенні, що заявляється, а саме високий ступінь захисту (до 99%) при високих експлуатаційно-технічних показниках. Таким чином, інгібіторний склад, що заявляється, є дійсно новим, ефективним і перевищує існуючий рівень техніки в даній галузі (у межах указанного класу хімічних речовин і галузі застосування).

Вихідні компоненти інгібіторного складу і спосіб його отримання

Для отримання складу, що заявляється, використовуються такі вихідні компоненти:

кам'яновугільні піридинові основи (як вихідні речовини процесу конденсації), які отримуються за ТУ 14-7-109-91 "Основания пиридиновые тяжелые" і ТУ 14-7-50-82 "Основания пиридиновые легкие сырые";

кам'яновугільні феноли (як вихідні речовини процесу конденсації), за ГОСТ 11311-75 "Фенол каменноугольный" і ГОСТ 2264-75 "Трикрезол каменноугольный технический";

формальдегід у виді водяного розчину за ГОСТ 1625-89 "Формалин технический";

бензол і його метилпохідні (ВТК) у виді продукту за ТУ 14-6-34-93 "Компонент моторного топлива ароматический".

Процес отримання інгібітора корозії включає такі стадії:

отримання суміші зневоднюваних фенолів з КПОС;

конденсація суміші КПОС і фенолів з формальдегідом при нагріванні;

відділення води від реакційної маси;

додавання до отриманого продукту бензолних вуглеводнів. При цьому стадія отримання суміші піридинових основ і фенолів проводиться при температурі 50 - 60°C, стадія конденсації цієї суміші з формальдегідом при 80 - 90°C, сушіння продуктів при 110 - 120°C, а стадія додавання бензолу і його метилпохідних - при температурі 50°C. Усі перелічені стадії здійснюються за постійним перемішуванням.

Використання інгібіторного складу

Інгібітор корозії у товарному виді заводом-виробником доставляють споживачеві, наприклад, нафтогазовому підприємству.

Споживач за допомогою спеціального устаткування приготує робочий розчин інгібітора, який являє собою суміш розчинника і інгібітора при вмісті останнього від 0,25% до 50% (% об'єми.). Приготовлений робочий розчин дозувальним устаткуванням подають до об'єкту, який потребує захисту від корозії.

Як розчинник можуть бути використані технологічні рідини: інгібітори гідратуутворення (метанол, діетилгліколь), нафта, газоконденсат та інш. При цьому концентрації чистого (вихідного) інгібітора у обробляємих флюїдах коливаються у широких межах, залежно від корозійних умов роботи устаткування, від 10 мг/л до 200 мг/л.

Випробування інгібіторного складу.

Інгібіторний склад, що заявляється, було випробувано в лабораторних умовах.

Умови випробувань.

Умови випробувань складу, що заявляється, і прототипу, вибрано з урахуванням закономірностей кислотної корозії і найбільш типових умов роботи нафтогазопромислового і переробного устаткування.

Як корозійно-агресивне випробне середовище застосовано двофазне середовище, яке містить рідкі вуглеводні, такі як авіаційний керосин марки ТС-1, і водні розчини соляної кислоти різних концентрацій. Кислотність водних розчинів соляної кислоти змінювалась у межах значень рН від 2 до 6. При цьому система насичувалась сірководнем до концентрації у водній фазі 250 ± 50 мг/л. Співвідношення "вуглеводень - вода" прийнято рівним 1 : 1 за об'ємом. Перед експериментом із корозійного середовища попередньо продувкою природним газом видаляється кисень.

Водяна фаза системи містила хлористий натрій у кількості Юг/л водяного розчину соляної кислоти.

Температура середовища при експериментах дорівнювала $40 \pm 3^\circ$. Тривалість кожного експерименту дорівнювала 6 годин. Оцінку ефективності дії інгібіторних складів здійснювали ваговими методами, найбільш розповсюдженими при дослідженні процесів загальної корозії.

Швидкість загальної корозії визначалась за зразками металу у виді пластин із сталі марки СТЗ розміром 45 x 15 x 2 мм з чистою поверхнею V 1,6. Кожне значення величини швидкості корозії розраховувалось за результатами не менш як 9-ти контрольних сталевих зразків. Швидкість корозії розраховувалась за формулою:

$$\rho = \frac{\Delta A}{S \cdot T}, \text{ г/м}^2 \text{ год}$$

де: ΔA - затрати маси зразка металу за добу дослідження, г;

S - площа поверхні зразка, м²;

T - 6 годин, тривалість дослідження, годин.

Захисна дія інгібіторних складів розраховувалась за формулою:

$$z = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \cdot 100 \%$$

де: z - захисна дія, %;

ρ_0 - швидкість загальної корозії без інгібітора, г/м² год,

ρ - швидкість загальної корозії з інгібітором, г/м² год.

Порівнювану оцінку ефективності інгібіторів проведено за величиною оптимальної концентрації, яка забезпечує захисну дію по відношенню до загальної корозії 90% і вище з хорошим ($\pm 5\%$) відтворенням результатів експериментів.

Експерименти проведено на термостатичній установці відомої конструкції під назвою "Установка типу колесо". Швидкість обертання "колеса" дорівнює 50об/хвил. На осі "колеса" закріплено 10 колбочок місткістю 0,125л кожна, ексцентричне розташованих по відношенню до осі обертання, що забезпечує інтенсивне перемішування двофазного середовища.

Для випробувань було приготовлено 15 зразків інгібітора, що заявляється. Процентний склад цих зразків інгібітора зведено до таблиці 1. Згідно з таблицею 1 склади 1 - 3 містять компоненти у співвідношеннях, близьких до оптимальних: продукт конденсації піридинових основ і фенолів при вмісті 32 - 37% (мас.); вільні піридинові основи при вмісті 25,0 - 35,0% (мас.); бензол і його метилпохідні при вмісті 30,0 - 38,0% (мас.). Склади 4 - 9 включають варіанти, у яких хоча б один з компонентів міститься у кількостях, рівних максимальним або мінімальним значенням, заявленим у формулі винаходу. Склади 10 - 15 включають варіанти, у яких хоча б один з компонентів міститься у кількостях, більших максимальних або менших мінімальних значень, що заявлені формулою винаходу. Так, наприклад, склад 10 містить продукт конденсації кам'яновугільних фенолів при концентрації 10% (мас.), тобто нижче мінімуму за цією заявкою, який складає 15% (мас.), а склад 11 - той же компонент, але при концентрації 60% (мас.), тобто вище максимуму, який дорівнює 15% (мас.). Так само одержані і склади 12 - 15, але відносно інших компонентів.

Результати випробувань та їх оцінка.

Результати випробувань складів згідно з таблицею 1 наведено у таблицях 2, 3, 4 і 5.

У таблиці 2 наведено результати випробувань складів 1 - 3 в залежності від кислотності водних розчинів двофазного середовища "вуглеводень - вода" і концентрації інгібітора.

Із даних таблиці 2 випливає, що інгібіторні склади при оптимальних (середніх) співвідношеннях компонентів мають більш високу захисну ефективність при мінімальних концентраціях. При цьому щодо захисту металу від загальної корозії ці склади перевищують інгібітор-прототип (И-25-Д) і інгібітор корозії, рекомендований для кислих середовищ (И-1-А), особливо при низьких значеннях рН, У той же час композиція, яка являє собою суміш інгібітора И-25-Д і И-1-А, поступається за ефективністю захисної дії складам 1 - 3.

У таблиці 3 наведено результати випробувань інгібітора корозії на той же предмет, що і у таблиці 2, але для інших складів, а саме складів 4 - 9 і 10 - 15 і при підвищених концентраціях інгібітора.

Із таблиці 3 виходить, що склади 4 - 9 за своєю захисною ефективністю трішки поступаються складам 1 - 3 при оптимальному вмісті, залишаючись достатньо ефективними при підвищені їх концентрації в агресивному середовищі. З цієї таблиці випливає, що склади 10 - 15, які містять хоча б один з компонентів, процентна частка якого виходить за межі, що заявлені формулою винаходу, поступаються всім іншим і їх не можна рекомендувати для промислового використання навіть при підвищених концентраціях (300 - 500мг/л).

Нарешті, в таблиці 4 наведено результати пошуків джерела бензолу, який є складовою частиною інгібітора корозії, що заявляється.

Згідно с таблицею 4 на кінцевій стадії пошук було зведено до вибору одного з двох варіантів джерела бензолу, який вводили до складу 3 інгібітора, що заявляється: 1) чистого бензолу, 2) бензол-толуол-ксилолової фракції. Дані таблиці свідчать, що більш високу захисну ефективність має склад 3 з бензол-толуол-ксилоловою фракцією. Ця таблиця також ілюструє синергетичний ефект, обумовлений бензол-толуол-ксилоловою (БТК) фракцією.

Зрозуміло, що переваги від введення до складу 3 БТК фракції мають місце також і при її введенні в інші інгібіторні склади (1 - 2 і 4 - 9).

В таблиці 5 наведено експлуатаційно-технологічні показники інгібітора корозії, що заявляється на прикладі складу 3.

Зрозуміло, що вищенаведені високі експлуатаційно-технологічні показники, притаманні складові 3, практично без істотних відхилень мають місце і для інших складів (1 - 2 і 4 - 9), тобто в цілому для інгібітора корозії, що заявляється.

Таким чином, наведені приклади показують, що інгібітор корозії чорних металів для кислих середовищ: забезпечує високу захисну ефективність у широкому діапазоні значень рН водних розчинів при мінімальних концентраціях в агресивному середовищі;

має високі експлуатаційно-технологічні показники;

має доступну і дешеву сировинну базу.

Висновок.

Для одержання інгібітора корозії використовують відомі хімічні продукти, які відповідають конкретним ГОСТам і ТУ. їх широко виробляють коксохімічні підприємства. Одержання інгібіторного складу, приготування його розчину і використання споживачами здійснюється застосуванням відомих технологій і устаткування. Інгібітор у тому виді, як він характеризується у формулі винаходу, забезпечує (як видно із даних, приведених у таблицях) досягнення передбаченої технічної результативності. Його призначено для використання у нафтогазовій промисловості для захисту від корозії свердловинного і промислового устаткування. Вищенаведене свідчить про відповідність інгібітора, що заявляється, критерію "промислова застосовність".

У першому півріччі 1997 р. Донецьким НВО "Інкор" вироблено і використано у дослідно-промислових умовах 500кг інгібітора, що заявляється. Серійне виробництво інгібітора заплановано на I квартал 1998 р.

ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ:

1. Авторське свідоцтво СРСР №123816, кл. С23F11/10, опубл. 1959 р.

2. Химический энциклопедический словарь. - М.: Советская энциклопедия, 1983. - с. 339.
3. Алцыбеева А.Н. и Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. - Л.: Химия, 1968. - с. 23.
4. Патент США №3816322, кл. С11D7/32, опубл. 1974.
5. Патент США №4.344.861, кл. С23F11/12, 11/4 опубл. 1982.
6. Алцыбеева А.Н. и Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. - Л.: Химия, 1968. - с. 167.
7. Авторське свідоцтво СРСР №797265, кл. С23F11/04, неpubл., заявлено 1978 р., зареєстр. У Держреєстрі винаходів СРСР 15.09.80.
8. Литвиненко М.С. Химические продукты коксования. - Киев, Техніка, 1974. - с. 88.
9. Литвиненко М.С. Химические продукты коксования. - Киев, Техніка, 1974. - с. 174.
10. Авторське свідоцтво СРСР №1591526, кл. С23F11/00, неpubл., заявлено 20.07.88.

Компоненты	Вміст компонентів, % (мас.)														
	Номери складів														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Продукт конденсації кам'яновугільних піридинових основ і кам'яновугільних фенолів	32,0	37,0	35,0	50,0	15,0	45,0	45,0	25,0	50,0	10,0	60,0	45,0	30,0	55,0	20,0
Кам'яновугільні піридинові основи	34,0	25,0	35,0	30,0	35,0	40,0	10,0	25,0	40,0	40,0	20,0	5,0	45,0	40,0	20,0
Бензол і його метилпохідні	34,0	38,0	30,0	20,0	50,0	15,0	45,0	50,0	10,0	50,0	20,0	50,0	25,0	5,0	60,0

№№ складів	Концентрація, мг/л	Захисна ефективність, %			
		pH ≈ 2,0	pH ≈ 4,0	pH ≈ 6,0	
1	25	82,5	85,8	91,0	
	50	84,8	94,0	94,9	
	100	86,2	93,7	98,1	
	150	87,6	95,4	99,5	
	200	88,9	97,9	99,7	
2	25	82,0	89,8	92,2	
	50	83,8	91,5	93,9	
	100	86,9	94,9	97,0	
	150	88,1	96,2	99,8	
	200	89,2	97,8	99,2	
3	25	84,1	90,7	93,4	
	50	85,5	95,1	95,6	
	100	87,0	96,2	98,7	
	150	91,0	98,4	99,8	
	200	92,5	99,1	99,9	
Прототип И-25-Д		200	34,5	80	92,2
Прототип + + інгібітор для кислих середовищ И-1-А при спів-від 1:1		200	76,4	81,7	89,9

№№ складів	Концентрація, мг/л	Захисна ефективність, %		
		pH ≈ 2,0	pH ≈ 4,0	pH ≈ 6,0
1	2	3	4	5
4	100	87,1	95,1	98,2
	200	93,0	98,6	99,1
	300	95,4	99,1	99,4
5	100	86,4	97,3	99,0
	200	91,8	99,0	99,4
	300	93,6	99,5	98,9
6	100	85,2	94,9	98,5
	200	92,7	98,8	99,3
	300	94,8	99,7	99,9
7	100	87,6	93,8	99,2
	200	91,4	97,3	99,7
	300	94,2	99,0	98,8
8	100	85,8	94,7	98,4
	200	90,9	97,8	98,9
	300	95,1	99,3	99,9

5
10
15
20

9	100	85,1	95,0	97,9
	200	92,7	96,8	98,6
	300	96,1	99,8	99,7
10	100	53,3	65,6	69,9
	200	66,5	70,1	72,5
	300	68,1	73,9	76,2
11	100	49,7	52,5	55,8
	200	59,4	69,1	73,0
	300	66,7	74,0	75,4
12	100	57,0	61,9	64,3
	200	68,3	70,3	75,5
	300	71,4	75,6	77,1
13	100	61,1	67,5	68,2
	200	69,9	73,1	74,9
	300	74,7	75,8	78,2
14	100	59,4	62,4	65,8
	200	67,7	71,8	77,5
	300	70,7	77,2	80,1
15	100	60,7	67,3	71,4
	200	69,3	73,3	76,7
	300	75,2	79,2	81,1

25
30
35

Таблиця 4				
Склад	Конц. інгібітора, мг/л	Захисна ефективність, %		
		pH ≈ 2,0	pH ≈ 4,0	pH ≈ 6,0
1	2	3	4	5
Склад 3, що містить чистий бензол	25	59,9	70,1	78,4
	50	67,7	75,8	82,3
	100	73,9	83,6	84,9
Склад 3, що містить бензол-толуол-ксилолову фракцію (БТК)	25	84,1	90,7	93,4
	50	85,5	95,1	95,6
	100	87,0	96,2	98,7
бензол-толуол-ксилолова фракція (БТК)	25	-	4,5	6,7
	50	-	7,9	9,1
	100	-	11,2	12,0

40
45
50

Таблиця 5			
№ п/п	Найменування показника	Значення показника	Примітки
1	Температура застигання, °С	мінус 30	У стані поставки
2	В'язкість, град. ВУ при +20°С	3,0	У стані поставки
3	Розчинність і стабільність розчину у метані	Розчинний і стабільний	При робочих концентраціях
4	Вплив на неметалеві ущільнювальні матеріали	відсутній	При робочих концентраціях
5	Здатність до спінування	низька	При робочих концентраціях
6	Здатність до утворення емульсії	низька	При робочих концентраціях
7	Смолоутворювання рідких вуглеводнів у присутності інгібітора, мг/100мл	1,5	При робочих концентраціях
8	Токсичність	III клас небезпеки	У стані поставки

Формула винаходу

55
60
65

1. Інгібітор корозії чорних металів у кислих середовищах, який містить продукт конденсації піридинових основ і органічних кислих сполук, який відрізняється тим, що він додатково містить вільні кам'яновугільні піридинові основи, бензол і його метилпохідні, а як продукт конденсації згаданих речовин він містить продукт конденсації кам'яновугільних піридинових основ і кам'яновугільних фенолів при такому співвідношенні компонентів, мас. % :

продукт конденсації кам'яновугільних піридинових основ і кам'яновугільних фенолів 15-50
вільні кам'яновугільні піридинові основи 10-40
бензол і його метилпохідні 10-50.

2. Інгібітор корозії за п. 1, який відрізняється тим, що як бензол і його метилпохідні він містить кам'яновугільну бензол-толуол-ксилолову фракцію.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 2, 15.02.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

U A 3 0 7 4 8 C 2

U A 3 0 7 4 8 C 2