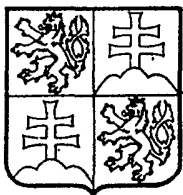


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 633

(21) PV 8904-88.W
(22) Přihlášeno 28 12 88

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 04 06 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁴
C 23 F 11/10

(75) Autor vynálezu

NĚMCOVÁ JITKA ing. CSc.,
STRNADOVÁ VĚRA,
GRUSMANOVÁ VLASTA, PRAHA,
EXNEROVÁ KARLA ing., DEČÍN,
ŠAFÁŘ MILAN ing. CSc.,
PULZ KAREL ing., PRAHA,
CYPRÁ VIKTOR, ŠTRAMBERK,
OTTOVÁ VLASTA RNDr. CSc., PRAHA

(54)

Inhibitor koroze

(57) Řeší se složení inhibitoru koroze, určeného zejména pro ochranu těžebních, dopravních a skladovacích zařízení zemního plynu z podzemních zásobníků. Inhibitor obsahuje 100 dílů hmotnostních acylamido-polyaminoamoniumyl-karboxylátu a 10 až 400 dílů hmotnostních polyaminoamoniumyl-karboxylátu s celkovým obsahem 3 až 15 % hmotnostních aktivního dusíku, kde kationt je aminoradikál alifatického polyaminu a aminoradikál kondenzačního produktu alifatického polyaminu a polykarboxylových kyselin střední molekulové hmotnosti 146 až 650 a aniontem je radikál nasycených a/nebo nenasyčených mastných kyselin s délkou řetězce 6 až 22 atomů uhlíku.

Vynález se týká inhibitoru koroze, zejména pro ochranu zařízení používaných při těžbě zemního plynu z podzemních zásobníků, jeho dopravě a skladování.

Zemní plyn, skladovaný v podzemních zásobnících, obsahuje mimo hlavní uhlovodíkový podíl vodu, oxid uhličitý, sulfan, organické kyseliny a chlorid sodný, které způsobují korozi zařízení na jeho těžbu, dopravu a skladování. Agresivita prostředí se mění v závislosti na provozních podmínkách, to znamená, že se liší v závislosti na tlaku a teplotě, výnosu vody, geologických podmínkách, výnosu horniny, na stupni vyčerpání zásobníků apod.

Při vtlačování je zemní plyn suchý, ale při těžbě ze zásobníků je do určité míry nasycen vodní párou, která v rozvodném potrubí kondenzuje v důsledku teplotního rozdílu mezi vnitřkem zásobníku v hloubce 150 m a potrubím v nadzemí, případně obsahuje strženou uzávěrovou vodu z kolektoru. Vzhledem ke zvýšenému parciálnímu tlaku oxidu uhličitého v zásobníku a rozvodu stoupá i acidita vodného prostředí na hodnotu $\text{pH} = 4$ až 5 a zvyšuje se i agresivita prostředí. Sulfan, přítomný v koncentraci často větší než 5 mg.m^{-3} , ještě agresivitu prostředí zvyšuje a korozní reakcí vznikající atomární vodík difunduje do kovu. V dutinách kovu přechází na molekulární vodík, jehož tlak způsobuje napětí v oceli, tvorbu trhlinek až praskání.

Protikorozní ochranu zařízení na těžbu, skladování a dopravu zemního plynu lze řešit volbou korozně odolných materiálů, které jsou však ekonomicky náročné, vytvářením povlaku korozně odolné plastické hmoty na kovovém povrchu nebo aplikací inhibitoru koroze do prostředí plynu. V praxi jsou používány ve funkci inhibitorů koroze látky na bázi alkylfenolů, alkylpyridinové báze a jejich soli, alifatické a cyklické aminy.

Nevýhodou známých inhibitorů koroze je jejich omezená rozpustnost v metanolu např. oktadecylamin, který je při těžbě plynu používán jako bezhydrátový inhibitor. Většina inhibitorů, pokud je v metanolu rozpustná, má nízkou účinnost, jako například pyridin, nebo způsobuje pěnivost systému, jako například kvarterní amoniové soli, nebo je příčinou prodlužování doby dělení vodné a uhlovodíkové fáze v důsledku silných emulgačních vlastností, jako například amidy kyselin kokosového tuku.

Nedostatky známého stavu techniky do značné míry odstraňuje inhibitor koroze podle vynálezu. Jeho podstatou je, že inhibitor koroze obsahuje 100 dílů hmot. acylamidopolyaminoamoniumyl-karboxylátu a 10 až 400 dílů hmot. polyaminoamoniumyl-karboxylátu s celkovým obsahem 3 až 15 hmotnostních procent aktivního dusíku, kde kationt je aminoradikál alifatického polyaminu a aminoradikál kondenzačního produktu alifatického polyaminu a polykarboxylových kyselin střední molekulové hmotnosti 146 až 650 a aniontem je radikál nasycených a/nebo nenasycených mastných kyselin s délkou řetězce 6 až 22 atomů uhlíku.

Inhibitor koroze podle vynálezu se aplikuje ve formě metanolového nebo etanolového roztoku o koncentraci 5 až 50 % v závislosti na režimu těžby plynu. Roztok inhibitoru se pak dává čerpadlem buď do podzemní nebo nadzemní části zařízení periodicky nebo kontinuálně. Kontrola účinnosti inhibitoru v provozních podmínkách se provádí stanovením hmotnostních úbytků kontrolních ocelových vzorků, stanovením změn jejich mechanických vlastností a analýzou obsahu Fe iontů ve vodném kondenzátu.

Hlavní výhody inhibitoru podle vynálezu spočívají v tom, že zpomaluje průběh koroze ocelového zařízení nejen v kapalně a plynné fázi systému, ale i v oblasti rozhraní fází, nemá negativní vliv na dělení fází v separátorech a má částečný biocidní účinek při dávkování do zásobníků. Jeho další výhodou je skladovatelnost zásobního roztoku i při -20°C .

Vynález je dále blíže popsán na dvou příkladech jeho možného provedení.

Příklad 1

120 g diaminoamidové pryskyřice, připravené z polykarboxylových kyselin středního polymeračního stupně 2,15 a střední molekulové hmotnosti 575 a alifatického aminu s 3 atomy dusíku v molárním přebytku s celkovým obsahem 12,3 % reaktivního dusíku, bylo smíšeno s 132 g technické kyseliny olejové střední molekulové hmotnosti 280. Připravená směs acylamidoaminoamoniumyloleátu a diaminoamoniumyl - oleátu - při 40 °C vysokoviskózní kapalina s obsahem 5,3 % titrovatelného dusíku - byla rozpuštěna v metanolu na 5 % ní roztok a dávkována v koncentraci 1 g účinných látek v laboratorních podmínkách do korozního systému o objemu 1 l, nasyceného CO₂ s obsahem 100 mg NaCl/l, 500 mg/l kyseliny octové a 20 mg/l H₂S. Pro srovnání byl použit tentýž korozní systém bez inhibitoru.

Rychlost koroze oceli v systému bez inhibitoru byla v kapalně fázi 434 $\mu\text{m} \cdot \text{r}^{-1}$ a v plynné fázi 198 $\mu\text{m} \cdot \text{r}^{-1}$. Za přítomnosti inhibitoru koroze podle vynálezu byly tyto hodnoty pro kapalnou fázi 28 $\mu\text{m} \cdot \text{r}^{-1}$ a pro plynnou fázi 7 $\mu\text{m} \cdot \text{r}^{-1}$, tedy účinnost v kapalně fázi byla 93,5 %, v plynné fázi 96,5 %.

Při hodnocení změn mechanických vlastností oceli tř. 11 bylo zjištěno, že ve srovnání s tažností původního materiálu 29,7 % klesla tato hodnota po třicetidení zkoušce u vzorku z prostředí bez inhibitoru na 9,5 %, zatímco v prostředí s inhibitorem jen na 28,6 %.

Při vizuálním hodnocení nebyl na povrchu vzorku z prostředí s inhibitorem zjištěn výskyt bodové koroze, naopak na vzorku z prostředí bez inhibitoru bylo zjištěno ojedinělé důlkové napadení obzvláště v části vzorku, která byla umístěna v oblasti rozhraní fází.

Příklad 2

120 g triaminoamidové pryskyřice připravené v alikvotním molárním poměru z dikarboxylové kyseliny střední molekulové hmotnosti 202 a tetraminu bylo smíšeno s 38 g tetraminu, neutralizovaného 105 g nasycených mastných kyselin s délkou řetězce C 12. Připravená směs byla viskózní hnědá kapalina s obsahem 13,9 % hmot. aktivního dusíku.

Takto připravený inhibitor koroze byl rozpuštěn v etanolu na 50 %ní roztok a dávkován do laboratorního zkušebního zařízení v koncentraci 0,1 % hmot. účinných složek.

Zkušebním médiem bylo prostředí bez oxidu uhličitého. Do kapalného média byl přidán jemný říční písek pro zjištění ochranného účinku inhibitoru při erozním působení písku. Zkouška probíhala za dynamických podmínek na třepačce.

Hodnocení účinnosti inhibitoru bylo provedeno gravimetricky z hmotnostních úbytků ocelových vzorků umístěných jen v kapalině. Bylo zjištěno, že i při současném erozním působení písku je účinnost inhibitoru koroze vysoká, tj. 90,6 %.

Současně bylo při hodnocení roztoku po zkoušce zjištěno, že inhibitor koroze nezpůsobil technologicky nežádoucí vznik emulze systému vodný roztok - uhlovodík, neboť se obě fáze po zkoušce rozdělily během 3 minut tak jako v prostředí bez inhibitoru koroze.

Vynález je možno využívat v zařízeních pro manipulaci se zemním plynem, uloženým v podzemních zásobnících.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Inhibitor koroze, zejména pro ochranu zařízení používaných při těžbě zemního plynu z podzemních zásobníků, jeho dopravě a skladování, vyznačující se tím, že obsahuje 100 dílů hmotnostních acylamidopolyaminoamoniumylkarboxylátu a 10 až 400 dílů hmotnostních polyaminoamoniumyl - karboxylátu s celkovým obsahem 3 až 15 % hmotnostních aktivního dusíku, kde kationt je aminoradikál alifatického polyaminu a aminoradikál kondenzačního produktu alifatického polyaminu a polykarboxylových kyselin střední molekulové hmotnosti 146 až 650 a aniontem je radikál nasycených a/nebo nenasyčených mastných kyselin s délkou řetězce 6 až 22 atomů uhlíku.