

Винахід стосується денатурації інгібіторів гідратуутворення, які використовуються у газодобувній промисловості при добуванні газу та газового конденсату, або при комприміруванні газу при добуванні нафти для боротьби з гідратуутворенням, загальною кислотною корозією та зносом пар тертя газодобувного обладнання.

Денатуровані нижчі спирти жирного ряду, які використовуються як інгібітори гідратуутворення, містять у собі добавки розчинених речовин з неприємним запахом та смаком (найчастіше це основи піридинового ряду) та забарвлюючі домішки [Гончаров А.И., Корнилов М.Ю. // Справочник по химии. Киев: Вища школа, 1978, 303с.].

Так, відома денатурація етилового спирту шляхом добавки до нього 2,5% мас. ацетонистого спирту (вміст до 75% мас. метилового спирту) і 0,5% мас. піридину [Вредные вещества в промышленности. Органические вещества. Справочник для химиков, инженеров и врачей - Под. ред. проф. Н.В. Лазарева - М-Л.: Химия, 5-е издание стереотипное, 1965, 831с.].

Однак зазначені денатуратори інгібіторів гідратуутворення мають суттєві недоліки пов'язані з вимиванням змащувальних матеріалів з вузлів тертя газодобувного обладнання та його підвищеним зносом.

Найбільш близьким до винаходу за технічною суттю та досягнутим результатом є денатурований промисловий абсолютний етиловий спирт. Його може бути використано як інгібітор гідратуутворення у газодобувній промисловості, що містить біля 0,1-0,5% мас. води і, як правило, 0,5-10% мас. денатуруючого агента. В якості останнього використовують розчинені в етиловому спирті добавки зі специфічним запахом: ацетон, метанол, бензол, диетиловий ефір та інші розчинники, а в якості домішки для забарвлення - основи піридинового ряду [Гордон А., Форд Р. // Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. Москва: Мир, 1976, 541с.].

До недоліків прототипу слід віднести низькі його протизносні властивості у парах тертя газодобувного обладнання за рахунок вимивання переліченими розчинниками (денатураторами) змащувальних матеріалів, а також відсутність захисних властивостей проти кислотної корозії, що не дозволяє внаслідок цього більш ефективно використовувати їх в газодобувній промисловості.

Завданням винаходу є підвищення протизносних властивостей пар тертя газодобувного обладнання, а також захисних властивостей проти кислотної корозії денатурованих інгібіторів гідратуутворення, а саме нижчих спиртів жирного ряду.

Поставлене завдання досягається тим, що денатуратори інгібіторів гідратуутворення, згідно до винаходу, отримують змішуванням до утворення однорідної гомогенної маси при температурі 65-75°C на протязі 0,5-1,5 години багатоцільової денатуруючої добавки при таких співвідношеннях компонентів, мас. %:

- суміші поліетиленполіаміноамідів карбонових кислот легкого талового масла та солей цих кислот з дицианетильованим етилендіаміном - 15-40;

- суміші моноетаноламіну та сірковмістних неорганічних солей (роданідів, тіосульфатів, сульфатів, ціанідів) - 18-45;

- відпрацьованих чи регенерованих: турбінних, компресорних, трансмісійних, осьових, індустриальних, редуторних оливі, або їх сумішей; оливі для прокатних станів; робочих рідин для гідросистем рухливої техніки; мастильно-охолоджуючих рідин - 5-25;

- солей амінів та неорганічних, або органічних кислот загальної формули: $R-NH_2 \cdot HX$, де R-H, C_nH_{2n+1} , (n=12-18); $HO(CH_2CH_2)_x$, (x=1-3). HX: - неорганічні кислоти HCl, HNO_3 , H_3PO_4 ; органічні кислоти загальної формули $C_nH_{2n+1}COOH$, (n=5÷33), або $C_nH_{2n}COOH$, (n=5÷33) - 5-30;

- нижчих спиртів жирного ряду загальної формули $C_nH_{2n+1}OH$, (n=1, 2), (вміст спирту від 97,2 до 99,6% мас.) - до 100.

Суттєвою відмінною винаходу є введення до складу денатуратора нижчих спиртів жирного ряду, як інгібіторів гідратуутворення, суміші поліетиленполіаміноамідів карбонових кислот легкого талового масла та солей цих кислот з дицианетильованим етилендіаміном; суміші моноетаноламіну та сірковмістних неорганічних солей (роданідів, тіосульфатів, сульфатів, ціанідів); відпрацьованих чи регенерованих турбінних, компресорних, трансмісійних, осьових, індустриальних, редуторних оливі, або їх сумішей; оливі для прокатних станів; робочих рідин для гідросистем рухливої техніки; мастильно-охолоджуючих рідин, а також солей амінів різного заміщення та неорганічних, або органічних кислот жирного ряду. Означена першою суміш (компонент перший) представляє собою самий поширений клас інгібіторів загальної корозії типу "жирна кислота-амін", або "жирний амін-кислота", який завдяки синергетичному ефекту надійно захищає вироби із сталі, різних сплавів, міді та свинцю від хімічної та електрохімічної корозії [Михайлов В.Д., Чхеидзе О.Я. Беззольные ингибиторы коррозии к смазочным маслам и топливам (обзор) // Хим. технол. топлив и масел, 1977, №4, с.57-59].

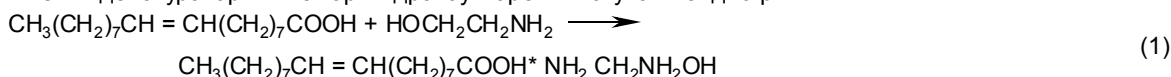
Моноетаноламін та його похідні теж являються поширеними інгібіторами кислотної корозії [Химическая энциклопедия, М, "Советская энциклопедия", 1988, т.1, стр.990] однак в заявляемому сполученні ефект його дії підсилюється.

Інгібіруюча активність третього компоненту, наприклад, відпрацьованих чи регенерованих оливі залежить від ступеню їх окислення, а також наявності у їх складі відповідного пакету присадок, що самі можуть виступати ефективними інгібіторами корозії. Так, наприклад, мастильно-охолоджуюча рідина СП-3 має у своєму складі: 82-85% трансформаторних оливі (основа) та 4,5-6% триетаноламіна, 10-12% олеїнової кислоти (присадки) [Масла, вырабатываемые предприятиями Миннефтепрома СССР, Каталог под ред. Школьников В.М.; Кузнецова Н.А. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990, 56с.]. В разі деструкції присадок під час прямого використання, збереження чи регенерації, оливи поповнюються додатковим введенням протизносних, антифрикаційних та протикорозійних присадок.

Таким чином, заявлена суміш у складі нижчих спиртів жирного ряду забезпечує їм не лише денатуруючі властивості - жовтий або коричневий колір (в залежності від концентрації) та неприємний запах, але й високі експлуатаційні характеристики, які значно знижують кислотну корозію та зменшують знос пар тертя газодобувного обладнання.

Денатуратори інгібіторів гідратуутворення готували попередньо визначившись з їх складом, наприклад, табл.1. Так, для ефективного використання відпрацьованих оливі у складі денатураторів інгібіторів

гідратуутворення, згідно до заявляемого винаходу, визначали їх кислотне число (КЧ) та переводили кислоти у відповідні амонієві солі так як це викладено в роботі [Заявка 200011615, Україна. Інгібітор корозії // Ранський А.П., Бордій А.П., Рябцев В.Е., Кічігін М.Ф., заявл. 01.11.2000]. У випадку використання індивідуальних органічних речовин (компонентів) їх змішують в еквівалентних кількостях. Так, аддукт, який представлено у деяких складах заявляємих денатураторів інгібіторів гідратуутворення готували згідно рівняння:



Таблиця 1

Деякі склади досліджених денатураторів інгібіторів гідратуутворення

Позначення денатуратора інгібіторів гідратуутворення	Вміст компонентів, мас. %.				
	Суміш поліетиленполіаміноамідів карбонових кислот	Суміш моноетаноламіну та сірковмістних неорганічних солей	Відпрацьовані чи регеновані оливи	Солі амінів формули $\text{RNH}_2 \cdot \text{HX}$	Спирти формули $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$
1	11,0	22,0	6,0*	6,0	33,0
2	23,0	30,0	8,0*	6,0	33,0
3	20,0	21,0	12,0*	7,0	40,0
4	21,0	23,0	16,0*	5,0	41,0
5	18,0	18,0	24,0*	5,0	35,0

Примітки: * суміші деяких турбінних (Т₂₂, Т₃₀, Т₄₆, Т_{п-30}, Т_{п-60}, Т_{п-22С}) і/або трансформаторних (АК-15, ТС, ТС₁гип, ТС₃п-8, ТС₃-9гип, ТСп-10-ЕФО, ТСп-10, Тэп-15, ТАП-15В, ТСп-15К, ТАД-17И) оливи; суміш деяких індустріальних (И-12А, И-20А, И-30А, И-40А, И-50А, И-Г-Д-46, И-Г-А-68, И-ГТ-А-100, И-Л-С-3, И-Л-С-5, И-Л-С-10, И-Л-С-22, ИГП-18, ИГП-30, ИГП-38, ИГП-49, ИГП-72, ИГП-91, ИГП-114, ИТС-320(МТ), ИСТ-220, ИЛД-1000, ИГПз-20, ИГСп-18, ИГСп-38, И-Г-В-46П, Гидрол-7, ИНСп-40, ИНСп-65, ИНСп-110, ИПт-20, И-Г-Н-Е-32, И-Г-Н-Е-68) оливи; суміш деяких індустріальних оливи, перелічених вище та деяких змащувально-охолоджуючих рідин: Преодокол, Укринол-3у, Укринол-4, Укринол-5/5, Укринол-23, Укринол-202, Укринол-205, Укринол-207, МР-1у, МР-2у, МР-3, МР-4, МР-5у, МР-6, МР-7, МР-10, МР-99, Аквол-6, ЩС-6, ХС-147, ХС-163, ХС-170, СЕЛ-1, ОСМ-1, ОСМ-3, ОСМ-5, ИСП-20, ТСМ-3, СП-3, ЛЗ-СОЖ-1СП, ЛЗ-СОЖ-1ПИО, ЛЗ-СОЖ-17, ЛЗ-СОЖ-487, ИСЕ-25, ОСМ-2К, ОСМ-4, СОЖ-ШП, Эмульсол "Эмус", Эмульсол СДМУ-2, Эмульсол НГЛ-205, Эмульсол Э-2(Б), Эмульсол Э-3(В), ЭТ-2, ЭТ-2у, ЭГТ, ЭН-4, ЭКС"А", ЭКС"Б", Укринол-1, Укринол-ІМ, Укринол-2, Укринол-2у, Укринол-3п, Укринол-ІЛ, Укринол-13, Укринол-211М, Аквол-2, Аквол-10М, Аквол-11, Аквол-14; суміш деяких індустріальних оливи, перелічених вище та деяких робочих рідин для гідросистем рухливої техніки: "А", "Р", МГТ, АЖ-12Т, ГЖД-14С, ГТ-50, АУ, АУЛ, ЭШ, ВМГЗ, МГЕ-4 А, МГ-30у(МГЕ-46В), МГП-10, МГП-12, РМ, РМЦ, РМ"У".

Наводимо приклад конкретного виконання

Приклад 1

Наважку 6,0г аддукту $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ попередньо підготовлену згідно рівняння (1) розчинюють при кімнатній температурі у 63мл етилового спирту (вміст спирту від 97,2 до 99,6% мас.), додають: 11,0г - суміші поліетиленполіаміноамідів карбонових кислот легкого талового масла та солей цих кислот з дицианетильованим етилендіаміном; 22,0г - суміші моноетаноламіну та сірковмістних неорганічних солей (роданідів, тіосульфатів, сульфатів, ціанідів); 6,0г - відпрацьованих та заздалегідь очищених від води та механічних домішок індустріальних оливи. Перемішують означену суміш при температурі 68°C на протязі 30 хвилин до утворення гомогенної темно-коричневої рідини. Отримані таким чином денатуратори інгібіторів гідратуутворення (деякі склади наведені у таблиці 1) досліджували на захисну дію від кислотної корозії (табл.2) та у якості протизносною та антифрикційною складовою (табл.4).

Випробування захисної дії денатураторів інгібіторів гідратуутворення проводили на установці, що наведена на Фіг.1. Вона складається зі скляного реактора 1, мішалки з електроприводом 2, скоби для закріплення реактора 3, гвинта 4, сальника 5, труби 6 для подачі вуглекислого газу, чи сірководню (в разі потреби), металевих зразків 7, стійки для кріплення установки 8, робочого розчину 9, кришки реактору 10 та кільця для герметизації реактора 11. Випробування денатураторів інгібіторів гідратуутворення проводили при атмосферному тиску, температурі 80°C на протязі 2 годин. Агресивне середовище моделювали розчиненням у 1000,0мл дистильованої води 30г хлориду натрію та 3г льодової оцтової кислоти.

Холосту пробу готували шляхом добавлення до 550,0мл розчину агресивного середовища 150,0мл газового конденсату.

Робочу пробу готували шляхом добавлення до 500,0мл розчину агресивного середовища і 200,0мл газового конденсату необхідної кількості (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0г/л) денатураторів інгібіторів гідратуутворення.

Приклад 2

Вмикали обігрівання приладу для визначення швидкості корозії таким чином, щоб у термостатованному середовищі досягти постійної температури 80°C. Після досягнення цієї температури занурювали у водяну баню реактор з робочим розчином, денатуратором інгібіторів гідратуутворення та дослідними металевими зразками, закріплювали його та включали перемішування до утворення однорідної емульсії. При досягненні температури 80°C у реакторі включали секундомір та витримували металеві зразки у реакційній масі протягом 2 годин.

Обробку результатів дослідження ефективності денатураторів інгібіторів гідратування проводили за методиками та розрахунковими формулами приведеними у [Куделин Ю.И., Легезин Н.Е. Методические указания по испытанию ингибиторов коррозии для газовой промышленности. - РАО "ГАЗПРОМ" - М.: ВНИИГАЗ. - 1998. - 39с.]. Отримані результати наведені у таблиці 2.

Наведені у таблиці 2 дані вказують на високі захисні властивості денатураторів інгібіторів гідратування проти загальної кислотної корозії. Так, наприклад, у випадку складів 1 та 2 захисна пряма дія досліджених денатураторів інгібіторів гідратування від кислотної корозії складає від 97,3 до 99,0%.

Таблиця 2

Результати досліджень захисної дії денатураторів від кислотної корозії

Позначення денатуратора інгібіторів гідратування корозії	Концентрація, г/л	Швидкість корозії* (Vкор), г/м ² од.	Захисна дія (Z), %
1	10,0	3,52/140	97,5
	13,0	2,50/140	98,2
	15,0	2,09/140	98,5
2	10,0	3,20/120	97,3
	13,0	2,40/120	98,0
	15,0	1,26/120	99,0
3	10,0	8,51/114	94,9
	13,0	5,36/114	95,3
	15,0	2,55/114	97,8
4	10,0	6,20/123	95,0
	13,0	3,61/123	97,1
	15,0	1,80/123	98,5
5	10,0	7,40/115	93,6
	13,0	5,82/115	94,9
	15,0	3,04/115	97,4

Примітки: * чисельник - результати дослідження швидкості корозії металевих зразків в присутності денатураторів інгібіторів гідратування; знаменник - результати дослідження швидкості корозії металевих зразків без денатураторів інгібіторів гідратування.

Приклад 3

Загальна методика. Базове індустріальне оливо (И-20А, И-40) змішували з денатураторами інгібіторів гідратування (1,5% мас.) та нагрівали при температурі 90°С на протязі 1 години. Після охолодження отримують мастильну композицію, готову для використання. Отримані склади наведено у таблиці 3.

Таблиця 3

Склади деяких мастильних композицій, отриманих по загальній методиці

Позначення складу мастильної композиції*	Вміст компонентів, мас. %	
	Індустріальні оливи И-20А	Денатуратор інгібіторів гідратування
1	98,5	Склад №1*-1,5
2	98,5	Склад №2*-1,5
3	98,5	Склад №3*-1,5
4	98,5	Склад №4*-1,5
5	98,5	Склад №5*-1,5

Примітка: * склади денатураторів інгібіторів гідратування наведено в таблиці 1.

Мастильні композиції досліджували на машині тертя, аналогічній СМЦ-2 з парами тертя колодка-ролик зі швидкістю 1,5м/с і шляхом тертя 5·10³м. Матеріал ролика - сталь 40Х, колодки - бронза БрАЖ-9-4, які мають коефіцієнт взаємного перекривання 0,13 і початкову шорсткість 0,30-0,62 та 0,62-0,80мкм відповідно.

При дослідженні знос реєстрували ваговим методом на аналітичних важелях II класу точності типу ВЛР-200 ГОСТ 24104-80. Вагому інтенсивність зносу визначали по формулі:

$$I_g = g / S_n \cdot L,$$

де: g - втрата ваги зразка,

S_n - площа контакту,

L - шлях тертя.

Температуру в зоні тертя вимірюють хромель-капельовою термопарою, а сила тертя з допомогою тензобалки. Дослідження мастильних композицій (склад 1-5, табл.3) проводили при навантаженні близьких до граничних для чистих індустріальних мастил [Патент України, 22286А. Мастильна композиція // Плошенко І.Г.,

Таблиця 4

Антифрикаційні та протизносні властивості досліджених мастильних композицій

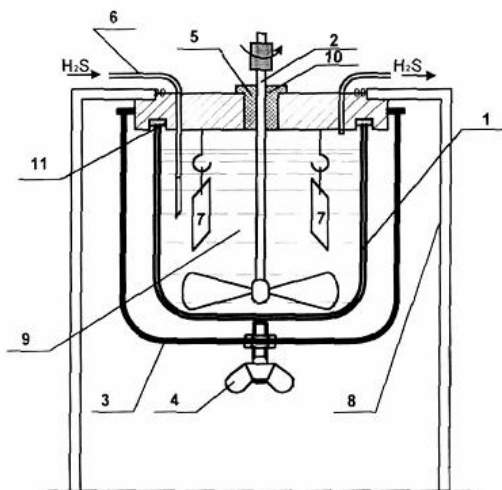
Мастильна композиція	Навантаження, МПа	Знос, $\text{lg} \cdot 10^4$	Коефіцієнт тертя, $f \cdot 10^3$
Склад 1	16,0	1,60	3,50
Склад 2	16,0	1,50	2,50
Склад 3	16,0	2,25	6,80
Склад 4	16,0	1,48	4,20
Склад 5	16,0	1,65	4,00
Оливи И-20А	16,0	12,5	52,0

Наведені у таблиці дані свідчать, що протизносні та антифрикаційні властивості досліджених мастильних композицій суттєво кращі, ніж у чистих оливах И-20А. Так, протизносні властивості покращуються у 5,6-8,4 рази, а антифрикаційні властивості у 7,6-20,8 раз.

Таким чином, заявляемі денатуратори інгібіторів гідратуутворення володіють комплексно дією:

- забезпечують денатуруючі властивості для нижчих спиртів жирного ряду;
- є ефективними інгібіторами загальної кислотної корозії газодобувного обладнання;
- мають значні протизносні та антифрикційні властивості у вузлах та парах тертя газодобувного обладнання.

Враховуючи отримані дані з узагальненням корисних властивостей запропонованих денатураторів інгібіторів гідратуутворення можуть бути запропоновані до використання склади 1 та 2, вміст яких наведено у табл.1.



Фіг. 1

Умовні позначення: 1 - складний реактор; 2 - мішалка з електроприводом; 3 - скоба для закріплення реактору; 4 - гвинт; 5 - сальник; 6 - труби для подачі сірководню (при дослідженні сірководневої корозії); 7 - металеві зразки; 8 - стійка для кріплення установки; 9 - робочий розчин; 10 - кришка реактора; 11 - кільце для герметизації реактора.