На правах рукописи

Рахимкулов Рустем Ахтямович

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ АЛЬДЕГИДОВ И АМИНОВ

Специальность 02.00.13 - «Нефтехимия»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа-2005

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете (Стерлитамакский филиал).

Научный руководитель — доктор технических наук, профессор Гильмутдинов Амир Тимерьянович.

Официальные оппоненты: доктор технических наук Габитов Азат Исмагилович;

кандидат технических наук Тюрин Александр Владимирович.

Ведущая организация — ЗАО «Каустик» (г. Стерлитамак).

Защита состоится 30 июня 2005 года на заседании диссертационного совета Д 212.289.01. при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан «24» 05 2005 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Сыркин А.М.

Актуальность темы

Современные газо- и нефтедобывающие отрасли характеризуются использованием установок большой единичной мощности и технологических сред с высокой коррозионной агрессивностью. Продолжительность межремонтных пробегов установок в значительной степени определяется коррозионной стойкостью оборудования. В основном из-за коррозии сталей происходят внеплановые остановки, аварии и, как следствие, потери сырья и металлов.

На основе анализа эксплуатации оборудования ОАО «Оренбурггазпром» отмечено, что водородное охрупчивание является наиболее опасной формой разрушения оборудования.

Ингибиторы коррозии - одно из наиболее экономически эффективных средств защиты металлов. Применение ингибиторов позволяет существенно повысить надежность и долговечность оборудования, не изменяя технологии процесса. Исследование механизма ингибирующего действия различных веществ и разработка на этой основе новых ингибиторов позволяет расширить ассортимент ингибирующих добавок, найти среди них наиболее эффективные, технологичные в производстве и применении. Это будет способствовать более полному удовлетворению потребностей различных отраслей в ингибиторах.

Несмотря на большое число веществ, применяемых в качестве ингибиторов коррозии, многое в механизме их действия еще остается невыясненным. Запросы практики требуют таких теоретических обобщений, которые позволили бы вести целенаправленный поиск ингибиторов, прогнозировать наличие ингибирующих свойств у еще мало изученных соединений.

В процессе производства бутиловых спиртов в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» образуется смесь альдегидов C_4-C_8, бутиловые спирты и до 40 тыс т/год так называемых побочных продуктов, часть из которых сжигается в санитарных печах. Разработка рецептуры и технологии получения ингиби-

торов на их основе является актуальной задачей.

Целью работы является разработка ресурсосберегающей, экологически чистой технологии получения доступных, дешевых и эффективных ингибиторов и их растворителей, с использованием в качестве сырья целевых и побочных продуктов ОАО «Салаватнефтеоргсинтез».

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Разработать рецептуры эффективных ингибиторов и их растворителей по простой безотходной технологии и с использованием действующего технологического оборудования.
- В качестве сырья для синтеза ингибиторов и растворителей использовать целевые и побочные продукты производства бутиловых спиртов ОАО «Салаватнефтеоргсинтез».
- Исследовать влияние молекул ингибиторов на равновесное накопление водорода в металлах.

Научная новизна

Синтезированы ингибиторы коррозии, обладающие высокими защитными действиями одновременно от общей коррозии 96 % и сероводородного охрупчивания под напряжением 96 % и разработана безотходная технология их производства.

Получены уравнения для определения количества растворенного водорода и деформации структуры металлов под действием давления водорода.

Определена роль молекул ингибитора и растворителя на равновесное растворение водорода в металлах.

Практическая ценность и ее реализация в промышленности

1 На основе предложенной в работе рецептуры и технологии в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» освоено промышленное производство ингибиторов коррозии марки ИК-36-90 для газовой промышленности.

2 В ЗАО «Каустик» (г. Стерлитамак) на основании предложенной технологии проведена опытно-промышленная наработка растворителей ингибиторов коррозии на основе кубового продукта регенерации кобальта.

3 Разработана рецептура получения активных растворителей ингибиторов, обладающих защитными действиями от сероводородной коррозии.

4 Организована поставка кубового остатка бутиловых спиртов в ЗАО «Каустик» для использования в рецептурах производимых ими ингибиторов в качестве растворителей.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены: на межвузовской научно-методической конференции, посвященной памяти проф. Р.Б. Измайлова (2002, г.Уфа), научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия - 2002» (2002, г.Уфа), научно-практической конференции «Экологические технологии в нефтехимии и нефтепереработке» (2003, г.Уфа), на Международной научно-практической конференции «Ресурсы недр России: экономика и геополитика, геотехнологии и геотехника» (2003, г.Пенза), Всероссийской научно-практической конференции «Нефтегазовые и химические технологии» (2003, г.Самара), Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (2003, г. Москва), Всероссийской научной молодежной конференции «Под знаком "Сигма"» (2003, г. Омск), Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (2004, г.Волгоград).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 14 научных работах.

Объем работы. Диссертация изложена на 151 странице, состоит из введения, 4 глав, выводов и предложений, содержит 25 таблиц, 31 рисунок, спи-

сок использованной отечественной и зарубежной литературы из 102 наименований.

В первой главе рассмотрены закономерности накопления водорода в металлах. Показано, что внедрение водорода в металл происходит с тепловым эффектом, увеличивается объем за счет деформации химических связей Ме-Ме, Ме-Н и, как следствие, снижается теплота испарения металлов и гидридов металлов с их поверхности, что отражается на изменении концентрации паров металлов, концентрации электронов проводимости и работы выхода электрона. Показано, что водород проникает в металл только через активизированные зоны поверхности металла, поэтому при низких температурах скорость проницаемости мала, то есть процесс идет через активацию металла под действием температуры, давления и т.д.

Приведен критический анализ условий эксплуатации технологического оборудования в агрессивных средах на примере ОАО «Оренбурггазпром». Отмечено, что водородное охрупчивание металлов является наиболее опасной формой разрушения кристаллической структуры металлов. Поэтому необходимо подбирать эффективные ингибиторы и условия эксплуатации оборудования для снижения накопления водорода в железе.

Проведена оценка ингибирующих свойств органических соединений. Показано, что двойные и тройные связи в углеводородных соединениях обладают высокой адсорбционной способностью к поверхности металла. При этом железо является катализатором гидрирования непредельных связей (олефинов, ацетиленовых углеводородов, амидов). Кроме того, железо является катализатором полимеризации олефиновых и ацетиленовых углеводородов. В результате полимеризации образуется полимерный слой, блокирующий доступ агрессивных сред к поверхности металла.

Альдегидные группы и альдемины (основания Шиффа) обладают высокой полярностью, дипольным моментом, поэтому прочно сорбируются на поверхности металлов, способны осуществить каталитическое гидрирование

растворенным в металле водородом, тем самым уменьшается коррозия поверхности металлов и снижается концентрация растворенного водорода.

Таким образом, для создания эффективных ингибиторов сероводородной коррозии и наводораживания металлов необходимо использовать дешевое и доступное углеводородное сырьё, в структуре молекулы которого присутствуют двойные, тройные, альдегидные, альдеминовые функциональные группы, или использовать смесь углеводородов с указанными функциональными группами.

Во второй главе приведены методы проведения экспериментов, анализа сырья и продуктов синтеза, а также описание установки для оценки пенных и защитных характеристик ингибиторов.

В третьей главе исследованы закономерности накопления водорода и деформации молекул металлов под действием давления водорода. Так, для Ni, Rh, Pt, Pd выведены уравнения, связывающие изменения кристаллической структуры металлов $(\Delta r + 2\Delta h_r = \ell)$ в зависимости от парциального давления водорода:

$$\ell = 1{,}406(H_2/Ni)^{0,52} = 1{,}406\ (0{,}24 + 0{,}12\ \lg P_{H\text{-}H})^{0,52};$$
$$\ell = 0{,}629(H_2/Re)^{0,44} = 0{,}629\ (0{,}12 + 0{,}2\ \lg P_{H\text{-}H})^{0,44};$$
$$\ell = 1{,}90(H_2/Pt)^{0,33} = 1{,}90\ (0{,}2 + 0{,}33\ \lg P_{H\text{-}H})^{0,33};$$
$$\ell = 0{,}4(H_2/Pt)^{0,85} = 0{,}4\ (0{,}5 + 0{,}25\ \lg P_{H\text{-}H})^{0,85}. \qquad (1)$$

Анализ полученных уравнений показывает, что повышение давления водорода приводит к увеличению количества сорбированного водорода в металлах, а это способствует увеличению межатомного расстояния в кристаллах металлов $(\Delta r + 2\Delta h_r)$. При этом линейно возрастает скорость гидрирования стирола, гексена, нитробензола, фурфурола, нафталина и дифенила.

Полученные закономерности позволяют объяснить механизм увеличения скорости реакции гидрирования при повышении парциального давления водорода.

Для оценки ингибирующих свойств различных групп соединений были проведены исследования скорости гидрирования α - метилфурана и 2 - этилгексеналя в зависимости от количества сорбированного водорода. В результате гидрирования двойных связей и карбонильных групп растворенным водородом образуются тетрагидросильван и 2- этилгексанол, количество которых определялось методом жидкостной хроматографии. Результаты исследований показали, что скорость гидрирования на металлах возрастает от количества сорбированного водорода. При этом растворенный водород полностью расходуется на реакцию гидрирования непредельных связей и карбонильных групп. Таким образом можно, подбирая молекулы ингибитора, вывести растворенный в металле водород.

В литературе предложено уравнение, связывающее тепловой эффект растворения водорода ($Q_{эф}^{298}$) и прочность связи атомов металлов в структуре кристалла ($E_{св}^{298}$):

$$Q_{эф}^{298} = 0{,}4 \cdot E_{св}^{298} - 46 \qquad (2)$$

Энергия связи железа $E_{св}$ =416 кДж/моль, тогда дифференциальная теплота сорбции водорода равна 120 кДж/моль. Тепловой эффект дегидрирования углеводородов $C_2 - C_8$ при 298 К и атмосферном давлении в среднем около 118 кДж/моль. Следовательно, при малом насыщении структуры железа водородом поглощение тепла в реакции дегидрирования углеводородов C_2 - C_8 компенсируется тепловым эффектом сорбции водорода в металлах. В результате в металлах накапливается водород и происходит разрушение структуры металла.

Получена линейная зависимость между плотностью металлов и их гидридов при насыщении металлов водородом ($P_{H\text{-}H} \approx 10$ МПа). Показано,

что металлы способны сорбировать различное количество водорода и тем самым изменять свою плотность и кристаллическую структуру.

Степень насыщения и деформация структуры металлов под действием водорода описываются линейной зависимостью

$$\frac{H_2}{Me} = 0{,}12 \cdot \frac{\rho - \rho_{H_2}}{\rho} . \qquad (3)$$

Тогда можно вычислить плотность гидридов металлов, если известна степень насыщения металла водородом:

$$\rho_{H_2}^{298} = \rho^{298}\left(1 - 0{,}0083\frac{H_2}{Me}\right) \qquad (4)$$

Анализируя полученные зависимости, можно предположить, что в реальных сплавах под действием давления водорода происходит деформация кристаллической структуры металлов на разную величину, что создает внутреннее напряжение, приводящее к водородному охрупчиванию металлических конструкций.

В четвертой главе приведены результаты исследований по разработке эффективных ингибиторов коррозии и их растворителей на основе целевых и побочных продуктов производства бутиловых спиртов с использованием действующего технологического оборудования..

С этой целью синтезированы 14 ингибиторов и оценены основные физико-технические характеристики. Образцы испытаны на общую коррозию, коррозионное растрескивание под напряжением, пенные характеристики, растворимость и совместимость со средами и ингибиторами коррозии, применяемыми на ОАО «Оренбургтазпром». В исследовании участвовала лаборатория «Надежность» Оренбургского госуниверситета, а стендовые испытания на промышленных потоках проводились на **ОАО** «Оренбурггазпром» с участием института «ВолгоуралНИПИгаз».

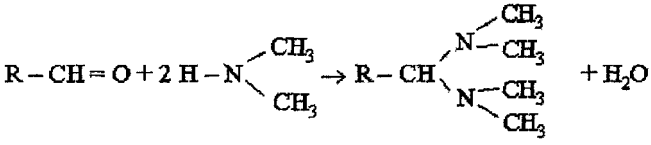
Синтез ингибиторов на основе реакции альдегидов и аминов

На основании литературного обзора хорошие показатели дает технология синтеза ингибиторов коррозии на базе реакции синтеза Шиффова основания, где исходными реагентами являются альдегиды и амины.

В качестве альдегидов использованы продукты гидроформилирования пропилена (оксосинтез) ОАО «Салаватнефтеоргсинтез».

Для аминирования альдегидов использовали два продукта: диметиламин высокой степени чистоты (~ 95%) и продукт синтеза основания Манниха, где концентрация остаточного диметиламина (ДМА) доходит до 35 % масс.

Реакция альдегидов с ДМА равновесна. При атмосферном давлении и комнатной температуре она протекает с высоким тепловым эффектом и с образованием реакционной воды:



Где R – $CH_3-CH_2-CH_2-$; $CH_3-CH_2-CH_2-HC=C(CH_2-CH_3)-$

.

Наличие в полученной после синтеза реакционной массе альдегидных групп, непредельных связей и атомов азота делает полученные ингибиторы многофункциональными, обладающими высокой адсорбционной способностью и, как следствие, высокими защитными свойствами. Кроме того, присутствующие в реакционной массе продукты с непредельными связями и альдегидными группами при контакте с поверхностью металла могут каталитически гидрироваться, тем самым снижается концентрация растворенного водорода в структуре железа и, как следствие, уменьшается водородное охрупчивание технологического оборудования.

В результате конденсации смеси альдегидов (продукт, получаемый из вакуумного сепаратора С-302 производства гиброформилирования пропилена) с ДМА высокой степени чистоты (около 95 %) получили ингибитор ИК-35-90.

Для разработки технологии производства исследовали параметры процесса. Исследования показали, что реакция протекает при атмосферном давлении, с выделением 40 кДж/моль тепла, поэтому требуется отвод тепла путем подачи охлаждающей воды в рубашку реактора.

Исследования мольного соотношения ДМА/алъдегид проводили в диапазоне соотношений 0,5...2,0; результаты представлены на рисунке 1.

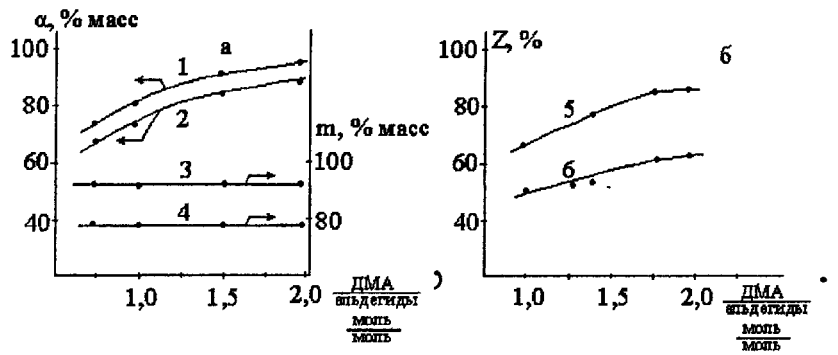
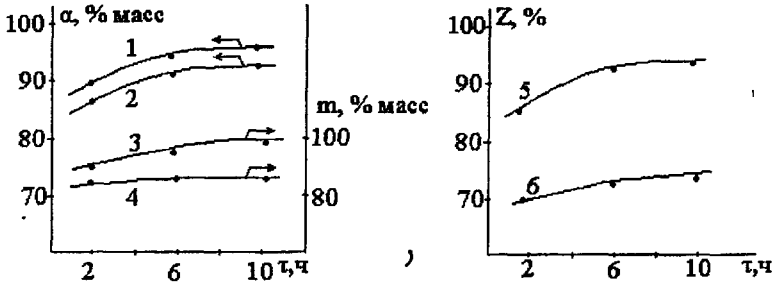


Рисунок 1 - Зависимость степени превращения (а) масляных альдегидов (1), 2-этилгексеналя (2), теоретический выход реакционной воды (3), массы органической фазы (4); защитного эффекта (Z) от общей коррозии (5) и в газовой фазе (6) от соотношения ДМА/альдегид (б)

Из рисунка 1 следует, что мольное соотношение ДМА/альдегид оказывает существенное влияние на степень превращения альдегидов и защитные свойства продуктов конденсации. Установлено, что 98%-ная степень превращения альдегидов достигается при соотношении ДМА/альдегид около 2. Следовательно, реакция конденсации протекает практически до полного

превращения альдегидов в продукты синтеза. Равновесие реакции смещается в сторону продуктов за счет образования водной фазы. Поэтому в промышленных реакторах перемешивание реакционной массы необходимо вести с такой скоростью, чтобы обеспечить образование водной фазы, что позволит полностью сместить равновесие в сторону продуктов синтеза. Защитные свойства также возрастают с увеличением содержания ДМА в реакционной массе. Видимо, избыток ДМА играет роль газофазного ингибитора.

На рисунке 2 приведены результаты исследования кинетики реакции на выход продуктов и их защитные действия.



Условия: Т=298 К, обороты мешалки 60 мин-1, соотношение ДМА/альдегид=2

Рисунок 2 - Зависимость степени превращения (а) масляных альдегидов (1), 2-этилгексеналя (2), выхода реакционной воды (3), массы органической фазы (4); защитного эффекта (Z) от общей коррозии в жидкой (5) и в газовой (6) фазах от продолжительности опыта (б)

Из рисунка 2 видно, что реакция в основном заканчивается в течение 3-4 часов и увеличение продолжительности опыта до 10 часов не оказывает существенного влияния на степень превращения альдегидов. Высокий защитный эффект достигается за 6 часов непрерывного перемешивания реакционной массы.

Таким образом, оптимальные условия реакции конденсации ДМА с альдегидом: температура 298 К; продолжительность реакции 6 часов; мольное соотношение ДМА/альдегид 2,0; интенсивность вращения мешалки 60 об/мин.

Лабораторными исследованиями показано, что ингибитор ИК-35-90 обладает защитным свойством в водном растворе NACE и в газовой фазе. Особенно эффективен при концентрации 150 мг/л. Однако высокая стоимость ДМА как аминирующего агента (около 40 тыс.руб/т) и большой его расход при синтезе ингибитора ИК-35-90 заставляют вести дальнейшие исследования по разработке новых ингибиторов с повышенными техническими и лучшими экономическими показателями.

Ингибитор коррозии марки ИК-36-90

В основу синтеза ингибитора ИК-36-90 заложена реакция взаимодействия смеси альдегидов C_4 с остаточным ДМА, присутствующим в количестве до 35% в продукте - сырце синтеза основания Манниха, остальное (до 65 %) составляет смесь алкилированных фенолов с ДМА и фармальдегида под техническим названием «Агидол».

В результате конденсации альдегидов с ДМА образуются альдемины. Присутствие в составе ингибиторов «Агидола» с различной степенью конденсации фенола ДМА и формальдегида позволяет получить смесь азотсодержащих соединений различной молекулярной массы и химической структуры.

Проведенные исследования показали, что реакция протекает при атмосферном давлении, температура реакционной массы повышается с 308 до 333К, поэтому требуется отвод тепла путем подачи охлаждающей воды в рубашку реактора. Были исследованы влияния интенсивности перемешивания, мольное соотношение альдегиды:ДМА, температура, продолжительность синтеза. Оптимальными параметрами являются: температура 298 К, мольное соотношение альдегиды:ДМА - 1:2, продолжительность перемешивания 6

часов. Исследования проводили аналогично исследованиям ингибитора ИК-35-90

Результаты исследований показывают, что в растворе NACE указанные продукты имеют близкие значения защитных свойств и оба могут быть рекомендованы для стендовых испытаний, однако стоимость ингибитора ИК-36-90 ниже, чем у ИК-35-90.

В таблице 1 приведены некоторые физико-технические свойства ингибиторов ИК-35-90 и ИК-36-90.

Результаты стендовых и промысловых испытаний подтвердили эффективность ингибитора ИК-36-90 в реальных условиях: защита при расходе ингибитора 150 мг/л достигла 88-92 %, тем самым подтверждается результат лабораторных испытаний. Остальные параметры ингибитора ИК 36-90 на уровне применяемых в ОАО «Оренбурггазпром» или выше их.

На основании результатов стендовых испытаний принято решение о производстве ингибитора ИК-36-90 в промышленных масштабах. С этой целью на ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» спроектирована и освоена промышленная технология производства ингибитора (рисунок 3).

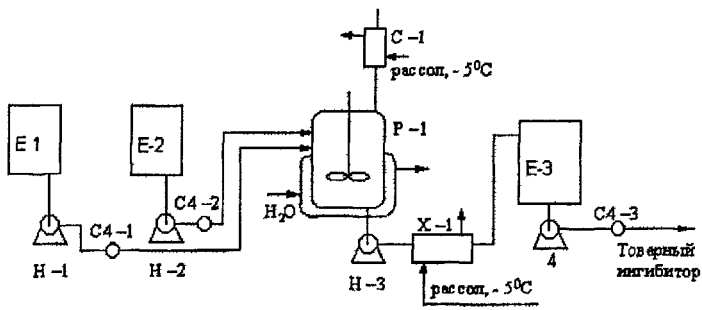


Рисунок 3 - Технологическая схема производства ингибитора ИК-36-90

Товарный ингибитор отгружается в железнодорожных цистернах потребителям согласно ТУ 38.602.-22-26-90.

Таблица 1- Физико-технологические характеристики ингибиторов ИК-35-90 и ИК-36-90

Показатель	ИК-36-90	ИК-35-90
1 Внешний вид	Прозрачный	Прозрачный
2 Цветность	Светло-желтый	Светло-желтый
3 Плотность, г/см^3	0,942	0, 850
4 Содержание титруемого азота, % вес.	6,06	6,7
5 pH среды	9,2	10,1
6 Содержание воды, % вес.	2,8	2,5
7 Степень защиты от коррозии при концентрации 150 мг/л	94,0	93,0
8 Температура застывания, К	218	221
9 Прокачиваемость ингибитора насосом	Прокачивается	Прокачивается
10 Пенные характеристики: - в растворе МЭА с добавками 0,3 % ингибиторов: ΔН, мм ΔЧ, с - в растворе ДЭГ с добавками 0,3 % ингибиторов: ΔН, мм ΔЧ, с	 +1 +2 +2 +2	 -1 +2 +3,5 +4,0
11 Вязкость, сСт	5,0	2,2
12 Растворимость: - в метаноле - в углеводородном конденсате УКПГ-9 ОАО «Оренбурггазпром» - в водометанольной смеси УКПГ-9 «Оренбурггазпром»	 Полное >75% от взятой навески Частично	 Полное >75% от взятой навески Частично
13 Совместимость с ингибиторами: - ИКТ-1 - Д-4-3	 Совместим Совместим	 Совместим Совместим
14 Стоимость	60%	100%

Для сравнения защитных свойств ингибитора ИК-36-90 и других ингибиторов сделана выписка из справочника под редакцией профессора Бугая Д Е. «Ингибиторы коррозии» (Т.2. -М.: Химия, 2002. -С.234-255).

Таблица 2

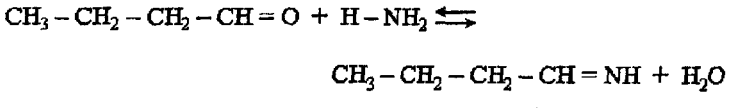
Ингибитор	Вспенивание ДЭА		Защитное действие, % ($С_{ик}$ = 150 мг/л)	
	Высота пены, мм	Стойкость пены, с	От общей коррозии	От сероводородного коррозионного рестрескивания под напряжением
ИК-36-90	30	10	96,5	96
Секангаз (Франция)	20	13	98,4	69
И-55-Д (Иваново)	250	10 мин	97,3	23
Нефтехим-9 (Дробычи)	-	-	96,4	77
ГАНГ-6 (Москва)	6	4	96,4	76

Синтез ингибиторов на основе альдегидов и аммиака

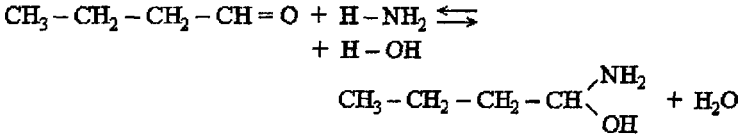
Для решения задачи синтеза новых дешевых и безотходных, в производстве, ингибиторов коррозии были синтезированы ингибиторы В-2, В-3, Г-2, Г-3 на основе реакции Шиффова основания с использованием фракции $С_4$ альдегидов производства оксосинтеза и газообразного аммиака.

Ингибиторы В-2, В-3, Г-2, Г-3 синтезировали следующим образом. В качестве сырья использовали фракцию масляных альдегидов с производства оксосинтеза. Для В-2, В-3 использовали масляный альдегид с вакуумного испарителя (С-302), а для Г-2, Г-3 смесь альдегидов с атмосферного и вакуумного испарителей (сырье для получения бутиловых спиртов).

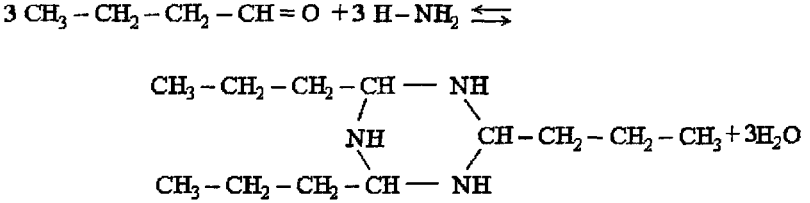
На примере масляного альдегида и аммиака можно написать основные реакции и продукты их синтеза. Хроматографический анализ показал наличие трех продуктов, предположительно соединений 1,2,3:



1



2



3

Реакции являются обратимыми, равновесными, образование водной фазы при синтезе, смещает равновесие в сторону продукта синтеза. По этой причийе остаточное содержание масляных альдегидов в продукте синтеза при 298 К и пропускании газообразного аммиака в течение 6 часов составляет около 2 % масс.

Некоторые свойства полученных ингибиторов приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Показатели ингибиторов коррозии В-2, В-3, Г-2, Г-3 и промышленного ингибитора ИК-36-90

Показатель	Ингибитор				
	В-2	В-3	Г-2	Г-3	ИК-36-90
Плотность, г/см^3	0,853	0,840	0,860	0,841	0,943
Содержание воды, % масс	14,6	6,6	9,02	7,72	1,81
Содержание азота, % масс	7,24	6,64	5,21	5,98	5,91
Вязкость, η	4,18	3,44	4,74	3,35	6,97
PH	9,93	11,34	9,68	10,27	9,2

Полученные ингибиторы В-2, В-3, Г-2, Г-3 были испытаны лабораторией «Надежность» ОГУ, получены положительные результаты.

Парофазные ингибиторы

Проведены исследования по разработке парофазных ингибиторов. Целью исследований является синтез новых парофазных ингибиторов, обладающих хорошими технологическими свойствами и высокими защитными свойствами. Для решения поставленных задач было синтезировано 8 проб ингибиторов.

Эффективность защитного действия исследуемых проб ингибиторов определяли в паровой фазе над средой NACE. Испытания проводились по методике «ВолгоуралНИПИгаз». Материал образцов-свидетелей Ст17Г2С. Общая скорость коррозии определялась гравиметрическим методом, защита от наводораживания охрупчивания определялась методом гибов на гибочной машине НГ-2. Результаты испытаний представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Результаты испытаний ингибиторов в паровой и жидкой фазах

Тип ингибитора	Защита в паровой фазе, %			
	Из среды		Пленка	
	Общая коррозия	Наводораживание	Общая коррозия	Наводораживание
1 5-91	21	25	70,3	71,4
2 10-П-13-91	43,2	23	67,0	72,0
3 9-Ш-91	36,0	60	72,1	70,1
4 № 18	37,8	60	67,0	80,5
5 № 28	52,0	70	74,6	80,5
6 № 33	48,7	70	70,1	80,5
7 № 36	62,3	69	73,8	80,5
8 72-АП-2	51,0	65	72,4	80,5
9 Д-4-3	68,2	69	-	-
10 И-55-Д	-	-	78,3	80,5

Ингибитор № 36, синтезированный с использованием альдегидов и аммиака, обладает защитным действием, равным действию промышленных ингибиторов Д-4-3 и И-55-Д. Он обладает комплексом свойств как парофаз-

ных, так и пленкообразующих ингибиторов и предложен для дальнейших испытаний в промысловых условиях.

Растворители для ингибиторов коррозии.

Проведены исследования по рациональному использованию побочных продуктов производства бутиловых спиртов. Результаты исследований приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Оценка защитных свойств различных продуктов и активных растворителей и ингибиторов коррозии в растворе NACE от общей коррозии

Продукт					Z,%		
Метанольная фракция	КОРК	КОБС	Эфирная фракция	Связанный азот, % масс	50	100	150
		100			2	17	22
		100		5,0	6	56	63
			100		3	7	12
			100	2,8	18	45	50
	100				48	55	68
	100			6,0	94	95	97
100					2	7	10
100				4,0	40	43	47
					80	85	90

Видно, что исследованные продукты уже сами обладают защитными свойствами то общей коррозии и рекомендованы для промышленного использования. Представленные продукты в своем составе содержат реакционно способные соединения, поэтому возможно провести их конденсацию с аммиаком, что усиливает их ингибирующие свойства.

В ЗАО «Каустик» организована опытно-промышленная наработка дистиллята от КОРК, примененного в качестве растворителя и заместителя сольвента в рецептуре ингибиторов «Азимут-14» и «Викор». Технологическая схема установки с учетом опыта наработки опытно-промышленной партии растворителя разгонкой КОРК приведена на рисунок 4.

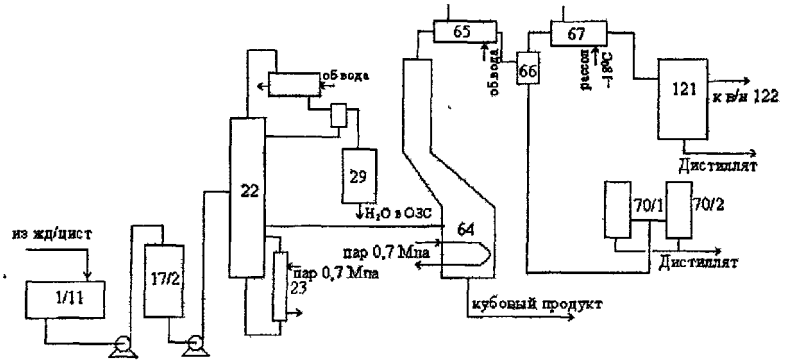


Рисунок 4 - Принципиальная технологическая схема получения дистиллята от разгонки КОРК

Результаты промышленной наработки ингибиторов коррозии «Азимут-14» с использованием КОРК и дистиллята от КОРК в качестве активной основы позволяют использовать эти продукты для замены сольвента. Полученные ингибиторы отвечают требованиям качества и реализованы потребителям в НГДУ «Ишимбайнефть».

Основные результаты и выводы

1 Исследованы закономерности накопления водорода в металлах. Получены уравнения, позволяющие рассчитать количество растворенного водорода. Показано влияние молекул ингибитора на равновесное содержание водорода в металле.

2 Показано, что сырьевой базой для синтеза ингибиторов коррозии и растворителей для них могут быть целевые и побочные продукты производства бутиловых спиртов.

3 Разработана рецептура получения ингибитора коррозии марки ИК-35-90 на основе фракции изомерных альдегидов C_4-Cg производства бутиловых спиртов и диметиламина. Определены оптимальные условия синтеза: температура 298 К, продолжительность реакции 6 часов, мольное соотноше-

ние ДМА/альдегид -2, интенсивность вращения мешалки 60 мин"[1].

4 Освоено промышленное производство ингибитора марки ИК-36-90 на основе фракции изомерных альдегидов С4-С8 производства бутиловых спиртов и продукта, содержащего 35 % ДМА, остальное основание Маниха. Полученный ингибитор обладает защитой 96 % от общей коррозии и 96 % от сероводородного коррозионного растрескивания под напряжением.

5 Проведены исследования по частичной или полной замене дорогостоящих ароматических компонентов (сольвента) на более дешевые и доступные растворители имидозалиновой основы ингибиторов коррозии. Лабораторные, стендовые и промысловые испытания показали их эффективность в составе ингибиторов «Викор», «Азимут-14». Организована опытно-промышленная наработка дистиллята от КОРК, который был применен в качестве растворителя.

6 На основе проведенных лабораторных и промысловых испытаний организована поставка кубового остатка бутиловых спиртов в ЗАО «Каустик» для использования в рецептуре производимых ими ингибиторов в качестве растворителя.

Публикации по теме диссертационной работы

1 Рахимкулов А.Г., Гильмутдинов А.Т., Рахматуллина Ф.Т., Рахимкулов Р.А. Высокомолекулярный аминосодержащий ингибитор коррозии // Ресурсы недр России: экономика, геополитика, геотехнология и геоэкология, литосфера и геотехника: Материалы науч.-практ. конф. - Пенза: Изд-во РИО ПГСХА,2003.-С. 120-121.

2 Рахимкулов А.Г., Гильмутдинов А.Т., Рахимкулов Р.А. и др. Эффективные парофазные ингибиторы сероводородной коррозии // Нефтепереработка *и нефтехимия -2002: Материалы науч.-прак. конф. -Уфа: Изд-во ИНХП, 2002. - С. 298-299.

3 Рахимкулов А.Г., Гильмутдинов А.Т., Рахимкулов Р.А. и др. Жидко-

фазные ингибиторы сероводородной коррозии //. Нефтепереработка и нефтехимия -2002: Материалы науч.-прак. конф. -Уфа: Изд-во ИНХП, 2002. - С. 298-299.

4 Рахимкулов Р.А., Рахимкулова А.А., Рахматуллина Ж.Ф. Активированный комплекс и оптимальный гетерогенный катализ // Под знаком «Сигма» Материалы всероссийской науч. молод, конф. -Омск: Изд-во Полиграфический центр КАН, -2003, -С 81-85.

5 Рахимкулов Р.А., Рахимкулова А.А., Рахматуллина Ж.Ф. Метод переходного состояния и компенсационный эффект // Под знаком «Сигма»: Материалы Всерос. науч. конф. -Омск: Изд-во «Полиграфический центр КАН», 2003. -С. 86-87.

6 Рахимкулов А.Г., Бикбулатов И.Х., Рахматуллина Ф.Т., Рахимкулов Р.А. Реакционный комплекс и диффузия водорода в металлах // Тр. СФ АН РБ. Сер. Химия и химическая технология. - Уфа: Изд-во «Гилем», 2001.-С. 118-121.

7 Рахимкулов А.Г., Расулев З.Г., Залимова М.М., Рахимкулов Р.А. и др. Компенсационный эффект и метод переходного состояния // Реактив -2003: Материалы 16-й науч.-техн. конф. -Уфа: Изд-во «Реактив», 2003. -С. 105-107.

8 Рахимкулов А.Г., Рахматуллина Ф.Т., Рахимкулов Р.А. и др. Активированный комплекс, кинетика и механизм гомогенных и гетерогенных каталитических реакций // Совершенствование учебного процесса: Материалы межвуз. науч.-метод. конф. посвященной памяти проф. Р.Б. Измайлова. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002. -С. 133-137.

9 Рахимкулов А.Г., Рахимкулов Р.А., Рахматуллина Ф.Т. и др. Активированный комплекс, .кинетика и катализ // Совершенствование учебного процесса: Материалы межвузовской науч.-метод. конф., посвященной памяти проф. Р.Б. Измайлова. -Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002. -С. 138-139.

10 Рахимкулов А.Г., Гильмутдинов А.Т., Рахматуллина Ф.Т., Рахимкулов Р.А. Тепловая активация, внутреннее давление и причины деформации

химической связи атомов // Совершенствование учебного процесса: Материалы межвуз. науч.-методич. конф., посвященной памяти проф. Р.Б. Измайлова. -Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002. -С. 86-90.

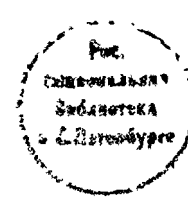
11 Рахимкулов Р.А., Гильмутдинов А.Т., Рахматуллина Ф.Т. Механизм испарения атомов с поверхности металлов // Наукоемкие химические технологии-2004: Материалы Междунар. науч.-техн. конф. -Волгоград: Изд-во РПК «Политехник», 2004.-С. 153-157.

12 Хайбуллин М.Я., Рахимкулов Р.А., Рахматуллина Ф.Т Промышленное испытание ингибиторов коррозии // Нефтегазовые и химические технологии: Материалы науч.-практ. конф. -Самара: Изд-во СГТУ, 2003. -С. 49-51.

13 Кургаева С.Н., Загидуллин Р.Н., Рахимкулов Р.А Маслорастворимые ингибиторы коррозии // Нефтегазовые и химические технологии: Материалы науч.-прак. конф. -Самара: Изд-во СГТУ, 2003. -С. 59-60.

14 Хайбуллин М.Я., Рахимкулов Р.А., Кургаева С.Н. и др. Эффективные ингибиторы трехфазной защиты газонефтепромыслового оборудования // Экологические технологии в нефтепереработке и нефтехимии: Материалы науч.-практ. конф.-Уфа: Изд-во ГУЛ ИНХП, 2003. -С. 62-63.

Подписано в печать 26.05.05 Бумага офсетная. Формат 60x841/16
Гарнитура "Таймс" Печать трафаретная Усл.-печ. л. 1,
Тираж. 90 экз. Заказ 96.

Типография Уфимского государственного нефтяного технического университета
Адрес издательства и типографии.
450062, г Уфа, ул Космонавтов, 1

11 ИЮЛ 2005