

На правах рукописи

Камзина Юлия Николаевна



**Водорастворимый ингибитор коррозии для защиты
нефтепромыслового оборудования на основе пиридина
и его производных**

02.00.13 - нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань-2005

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете и ОАО «Научно-исследовательский институт нефтепромышленной химии»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Харлампиди Харлампий Эвклидович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Вильданов Азат Фаридович
кандидат химических наук, профессор
Фахрутдинов Рево Зиганшинович

Ведущая организация: Татарский научно-исследовательский и
проектный институт нефти
(ТатНИПИнефть), г.Бугульма

Защита состоится 1 декабря 2005г. на заседании диссертационного совета Д
212.080.05 при Казанском государственном технологическом университете по
адресу:

420015, г.Казань, ул.К.Маркса, 68 (зал заседаний Ученого Совета) *В14^{св}*

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан « *1* » *ноября* 2005г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Потапова М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время большинство месторождений Российской Федерации находятся на поздней стадии разработки. Для этой стадии характерно широкое применение интенсивных методов воздействия на нефтяные пласты с целью повышения нефтеотдачи. Это ведет к росту обводненности продукции скважин и порождает серьезные коррозионные проблемы.

Ущерб от коррозии нефтепромыслового оборудования исчисляется многими миллионами рублей. Среди антикоррозионных мероприятий особое внимание заслуживает способ защиты металлов от коррозии путем введения в коррозионно-агрессивную среду ингибиторов коррозии.

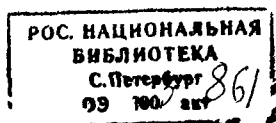
Эффективными ингибиторами коррозии являются органические соединения, содержащие азот и фосфор и обладающие способностью адсорбироваться на поверхности металла с образованием гидрофобного слоя, прочно связанного с поверхностью металла за счет химического (координационного) взаимодействия с ним.

Одним из потенциальных видов сырья для получения новых марок ингибиторов коррозии, могли бы быть продукты коксохимического синтеза – изохинолиновая фракция, содержащая в своем составе пиридиновые и хинолиновые основания.

Применение ингибиторов является одним из наиболее эффективных и экономически целесообразных методов борьбы с коррозией. Поэтому разработка ингибитора коррозии на основе доступного сырья является актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с государственной программой развития приоритетных направлений науки РТ «Фундаментальные основы химии и разработка новых высоких технологий (2001-2005г.)» и научным направлением постановления Правительства РФ 2727п-П8, 2728п-П8 от 21.06.96г. «Критические технологии федерального уровня. Пункт 6. Топливо и энергетика. Пункт 6.9. «Химия и геохимия нефтей и природных битумов, выявление природных и техногенных процессов, связанных с формированием и преобразованием нефтяных месторождений» № гос.регистрации 01.2003 10099.

Цель работы. Цель работы состояла в синтезе и исследовании свойств фосфорсодержащих пиридиновых и хинолиновых соединений на основе коксохимического сырья – изохинолиновой фракции и получение на ее основе водорастворимого ингибитора коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования.



В связи с этим представлялось интересным осуществить синтез соответствующих фосфор- и азотсодержащих соединений на основе аминов гетероциклического ряда и кислых эфиров фосфористой кислоты на основе оксиэтилированных алкилфенолов и спиртов с различной степенью оксиэтилирования, получить на их основе гетерилониевые соли фосфористых кислот, а также изучить потребительские свойства полученных соединений для процессов транспортировки и подготовки нефти.

Научная новизна. Синтезированы серии функциональнозамещенных алкил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновых, алкил[поли(этиленокси)]фосфорил хинолиновых, арил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновых и арил[поли(этиленокси)]фосфорил хинолиновых солей и проведены систематические исследования их свойств.

Установлено, что ряд синтезированных соединений обладает высокими антикоррозионными свойствами в высокоминерализованных сероводород и углекислоту содержащих водных средах.

Установлена зависимость антикоррозионной активности синтезированных соединений от длины алкильного заместителя в алкильном и арильном радикале, степени оксиэтилирования.

Изучена зависимость антикоррозионного действия синтезированных соединений от концентрации и от времени.

Методом ИК-спектроскопии показано, что присутствующая в структуре синтезированных соединений фосфорильная группировка обеспечивает хемосорбцию молекул ингибитора на поверхности металла за счет образования комплексных соединений с ионами железа (II).

Методом зондовой электронной микроскопии установлено, что синтезированные гетерилониевые соли образуют на поверхности металла адсорбционную пленку, которая предотвращает коррозионные разрушения.

Практическая значимость. Учитывая высокую стоимость и невозможность использования индивидуальных гетероциклических аминов для крупнотоннажного производства, после получения индивидуальных модельных соединений произведен синтез соответствующих гетерилониевых солей фосфористых кислот на основе коксохимического сырья — изохинолиновой фракции, которая представляет собой смесь хинолина, изохинолина, толуидинов и других гетероциклических соединений.

Показана высокая степень антикоррозионной защиты синтезированных гетерилониевых солей фосфористых кислот в качестве ингибиторов коррозии нефтепромыслового оборудования в сероводород и углекислоту содержащих водных средах.

Разработан новый водорастворимый ингибитор коррозии СНПХ-6474.

Разработаны и утверждены технические условия, лабораторный и технологический регламенты на опытные партии ингибитора коррозии. Проведены стендовые испытания разработанного ингибитора коррозии. СНПХ – 6474 рекомендован для проведения опытно-промышленных испытаний в ОАО «МПК Аганнефтегазгеология».

Получено 2 патента РФ на изобретение.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Российской научно-практической конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Москва, 2001г.); Юбилейной научно-практической конференции посвященной 40-летию ОАО «Казаньоргсинтез» (Казань, 2003г.); V Конгрессе нефтегазопромышленников России (Казань, 2004г.); II Всероссийской научно-практической конференции «Разработка, производство и применение химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности» (Москва, 2004г.); научных сессиях КГТУ 2000 и 2001гг.

Публикации. По теме диссертации имеется 9 публикаций: 5 тезисов, 2 статьи, 2 патента.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 144 страницах, включающих 18 таблиц, 25 рисунков, списка литературы из 161 наименований и состоит из введения, четырех глав, выводов и приложений.

Первая глава содержит обзор литературных данных о классификации нефтепромысловых сред и ингибиторов коррозии, влиянии химической и электронной структуры молекул ингибиторов на защитные свойства и анализ патентных данных исследований по теме диссертационной работы.

Во второй главе изложены материалы и методы исследований.

Третья глава содержит обсуждение собственных результатов по исследованию антикоррозионных свойств синтезированных веществ в сероводород и уголекислоту содержащих средах. Приводятся результаты электрохимических исследований по изучению зависимости защитного действия ингибитора коррозии от концентрации и от времени. Так же приводятся данные о результатах стендовых испытаний ингибитора коррозии СНПХ-6474. Показано взаимодействие полученных арил[поли(этиленокси)]фосфорил хинолинов с ионами железа. С помощью сканирующей зондовой микроскопии показано, что синтезированный ингибитор коррозии образует на поверхности металла защитную пленку.

В четвертой главе приведено описание технологии производства ингибитора коррозии, данные по разработке товарной формы ингибитора коррозии.

Выражаю благодарность за руководство в реализации задач и целей

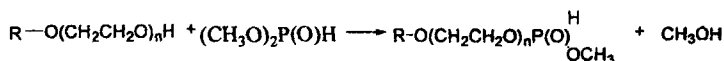
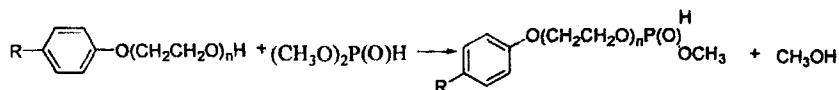
исследований, систематизации и обобщении полученных результатов ведущему лабораторией по изысканию сырьевых ресурсов, разработке и поставке на производство дезэмульгаторов и ингибиторов коррозии ОАО «НИИ-нефтепромхим» к.х.н. Угрюмову О.В.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

С целью получения кислых эфиров фосфористых кислот была проведена реакция переэтерификации путем взаимодействия диметилфосфита с оксизтилированными алкилфенолами и спиртами. В качестве оксизтилированных жирных спиртов использовались промышленно выпускаемые продукты: ОС-20 (оксизтилированный на 20 молей жирный спирт фракции C_{16-18}) и Синтанол АЛМ-10 (оксизтилированный на 10 молей жирный спирт фракции C_{10-12}).

Дополнительно были получены оксизтилированные образцы жирного спирта фракций C_{10-12} и C_{16-18} со степенями оксизтирования от 4 до 22 и оксизтилированные алкилфенолы с количеством атомов углерода в боковой цепи от 6 до 18 и степенью оксизтирования от 4 до 22. Синтез эфиров проводили при температуре 100-110 °С в течение 8-10 часов. При соотношении 1 моль оксизтилированных алкилфенолов или оксизтилированных спиртов на 1,1 моль диметилфосфита. Для повышения выхода целевых продуктов образующийся метанол из реакционной смеси удаляли вакуумной отгонкой. Выходы веществ составляли 90,4 – 96,7% от теоретического.

Условно реакции получения эфиров можно описать уравнениями:

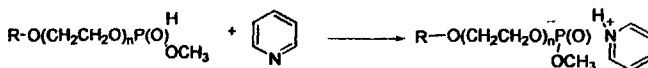
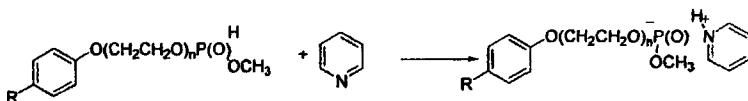
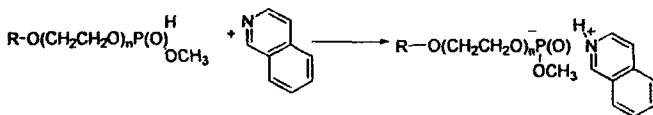
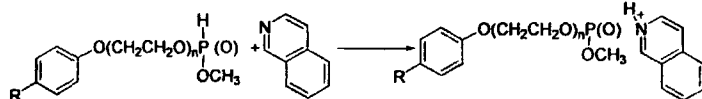


где: R – алкильный радикал C_6 ; C_9 ; C_{10-12} ; C_{16-18} $n = 4 - 22$.

Данные элементного анализа и ЯМР ^{31}P -спектроскопии (сигналы химсдвигов находятся в области 4 -7 м.д.) позволяют придать полученным соединениям структуру эфиров фосфористой кислоты.

Полученные кислые эфиры фосфористой кислоты использовались для алкилирования гетероциклических аминов с целью получения функциональ-нозамещенных гетерилониевых солей фосфористых кислот.

Данные реакции можно описать следующими уравнениями:



где: R – алкильный радикал C₆; C₉; C₁₀₋₁₂; C₁₆₋₁₈; n = 4 – 22

Реакцию гетероциклических аминов с кислотными эфирами фосфористой кислоты проводили без растворителя при температуре 110-120 °С в течение 8-10 часов. Соотношение исходных веществ: 1 моль эфира на 1,1 моль аминов. Выходы веществ составляли 85,5 – 88,5% от теоретического.

Полученные продукты представляют собой вязкие жидкости темнокоричневого цвета.

Данные элементного анализа, ИК-спектров (имеются интенсивные полосы поглощений $\nu_{\text{P=O}}$ 1220-1230 см⁻¹, $\nu_{\text{P-H}}$ 2370-2390 см⁻¹.) позволяют приписать этим соединениям строение функциональнозамещенных солей фосфористых кислот.

Полученные соединения исследовались на антикоррозионную активность.

В качестве исследуемых сред использовались модели пластовых вод «Татарстан» и «Западная Сибирь». Модель «Татарстан» наиболее наглядно характеризует коррозионные процессы, протекающие в присутствии сероводорода, а модель «Западная Сибирь» – в присутствии углекислоты.

Анализ результатов исследований, позволяет сделать вывод, что большинство рассматриваемых веществ ведут себя как ингибиторы коррозии. Причем, защитное действие рассматриваемых соединений зависит от длины

углеводородных заместителей в арильном и алкильном радикале, количества оксизтильных групп, а также от гетероциклического амина, использовавшегося для синтеза.

Рассмотрим влияние степени оксизтилирования на защитный эффект синтезированных соединений на примере производных, содержащих в алкильном заместителе фенольной группы 10-12 атомов углерода, как наиболее эффективных. Следует отметить, что данная закономерность соответствует и другим соединениям с большим или меньшим количеством атомов углерода в заместителе.

Ингибирующая активность носит нелинейный характер с выраженным максимумом соответствующий 12 оксизтильным группировкам (рис. 1).

Повышение гидрофильности вещества за счет увеличения степени оксизтилирования с $n=4$ до $n=9$ дает увеличение ингибирующей активности в 1,1 раза, а последующее увеличение степени оксизтилирования до $n=22$ уменьшает активность по сравнению с образцом $n=9$ в 1,08 раза. Самая большая ингибирующая активность достигнута у соединения, содержащего в своей структуре 12 оксизтильных группировок.

Полученный экспериментальный факт можно объяснить следующим образом.

Адсорбируемость и, следовательно, ингибирующее действие органических соединений в значительной степени определяется электронной плотностью на адсорбционном центре молекулы и растворимостью ингибитора. Энергия адсорбционной связи металл-ингибитор зависит от полярных свойств входящих в состав молекулы ингибитора заместителей, поскольку они изменяют электронное состояние реакционного центра молекулы и от его растворимости, поскольку лучшая растворимость дает смещение молекул в водную фазу.

Таким образом, при увеличении количества оксизтильных групп до какого-то максимума (в нашем случае до 12), увеличивается полярная часть молекулы и, следовательно, улучшается адсорбция ингибитора на поверхности металла. В дальнейшем с увеличением оксизтилированной части молекулы ингибитора из-за улучшения солюбилизации и растворения ингибитора в воде, идет смещение молекул в водную фазу и уменьшение энергии адсорбционной связи ингибитор-металл, что и приводит к уменьшению ингибирующего эффекта.

Антикоррозионное действие синтезированных соединений зависит от числа углеводородных атомов в алкилфенольной группе.

Как видно из графика, представленного на рис. 2, максимальное значение защитного эффекта соответствует соединениям, у которых длина

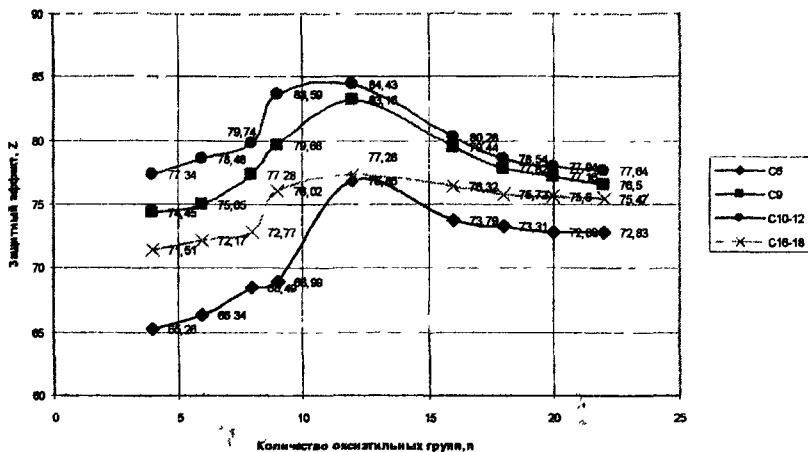


Рис. 1 Зависимость ингибирующего действия синтезированных арил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновых соединений от количества оксиэтильных групп (концентрация 40 г / м. куб. Модель пластовой воды «Западная Сибирь»)

заместителя в арильном радикале соответствует 10-12 атомам углерода.

В случае изучаемых соединений возможно три варианта наличия дополнительного адсорбционного центра способного к π -электронному взаимодействию с поверхностными кластерами атомов железа (рис. 3):

- дополнительное бензольное кольцо находится в «голове» соединения (арил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновые соли);
- дополнительное бензольное кольцо находится в «хвосте» соединения (алкил[поли(этиленокси)]фосфорил хинолиновые соли);
- дополнительное бензольное кольцо находится в «голове» и «хвосте» соединения (арил[поли(этиленокси)]фосфорил хинолиновые соли).

Для начального моделирования было выбрано соединение алкил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновая соль. Введение дополнительного бензольного кольца в «голову» структуры соединения, т.е. переход к арил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновой соли дает хотя и незначительное, но увеличение ингибирующего действия в 1,02 раза.

Заменяя в алкил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновой соли пиридиновый цикл на хинолиновый (бензольное кольцо которого обеспечивает более эффективное π -электронное взаимодействие с поверхностными кластерами металла) и получая таким образом вещество алкил[поли(этиленокси)]-

фосфорил хинолиновая соль, мы повышаем защитный эффект еще в 1,07 раза по отношению к арил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновой соли, и в 1,1 раза по отношению к алкил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновой соли.

Однако, самый высокий – в 1,2 раза шаговый эффект повышения защитного действия (как и самое высокое его итоговое значение – 88,22 %) в этой группе веществ достигается путем замены в веществе алкил[поли(этиленокси)]фосфорил хинолиновой соли алкильного радикала на арильный, и получения вещества – арил[поли(этиленокси)]фосфорил хинолиновой соли.

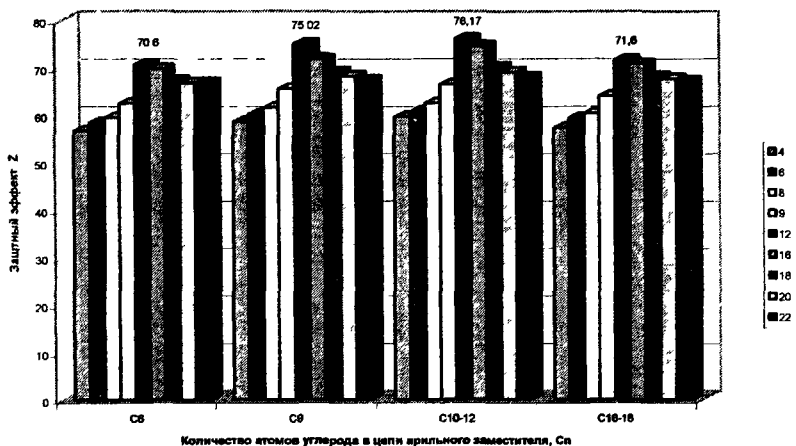


Рис. 2 Зависимость ингибирующего действия синтезированных арил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновых соединений с различным количеством оксиэтильных групп от длины алкильного заместителя в арильном радикале (концентрация 25 г/м. куб. Модель пластовой воды «Западная Сибирь»)

Таким образом, исследования показали, что наибольший ингибирующий эффект проявляют алкил[поли(этиленокси)]фосфорил и арил[поли(этиленокси)]фосфорил изохинолиновые соли в структуре которых присутствуют додекаоксиэтильный фрагмент и арильная группировка с 10-12 атомами углерода в боковой цепи или алкильная группировка с 10-12 атомами.

Учитывая, что вести промышленный синтез данных соединений на

чистых гетероциклических аминах экономически не целесообразно, в качестве источника гетероциклов была использована изохинолиновая фракция, которая представляет собой смесь хинолина, изохинолина, толуидинов и других гетероциклических соединений.

Полученные на основе изохинолиновой фракции вещества, содержащие в своем составе преимущественно додецил- и додециларил[додека(этиленокси)]фосфорил изохинолины, использовались для дальнейшей разработки ингибитора коррозии.

Разработана товарная форма ингибитора коррозии, которая содержит в своем составе 30-35% активной основы, диспергирующие добавки в количестве до 8% к общей массе и смесь нефраса и метанола в количестве 55-60% к общей массе в соотношении 1:6 соответственно.

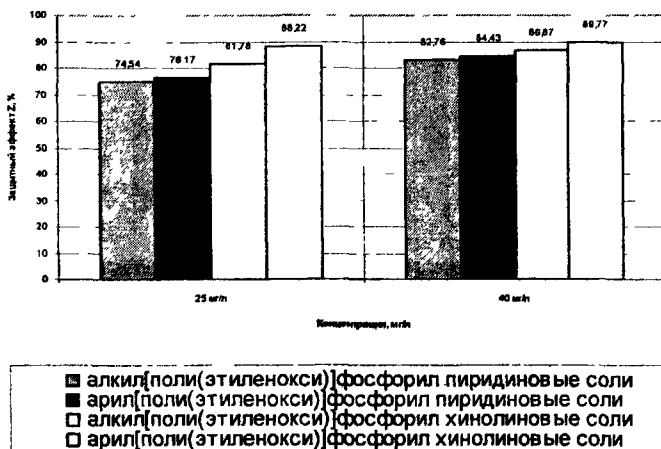


Рис. 3 Влияние дополнительной адсорбционной группировки на защитный эффект гетерилиониевых солей

На следующем этапе были проведены электрохимические исследования по изучению защитного действия ингибитора коррозии от концентрации и времени экспозиции.

На рис. 4 и 5 представлены зависимости плотности тока коррозии от концентрации синтезированных додецил- и додециларил[додека(этиленокси)]фосфорил изохинолинов в коррозионных средах «Западная Сибирь» и «Татарстан» при продолжительности экспозиции 24 часа.

На обоих типах коррозионных сред синтезированные вещества оказывают ингибирующее действие только при концентрации выше некоторой пороговой величины.

Для модели типа «Западная Сибирь» эта пороговая величина составляет более 9 мг/л., а в случае модели «Татарстан» более 14 мг/л. Ниже этой концентрации наблюдается слабое защитное действие, а в некоторых случаях – и ускорение коррозии.

Такой полученный экспериментальный результат можно объяснить тем, что при концентрациях, не превышающих пороговое значение, не образуется законченного сплошного слоя ингибитора, что влечет за собой возникновение гальванических пар между покрытыми и непокрытыми ингибитором участками поверхности. Высокая концентрация необходима для того, чтобы слой ингибитора на поверхности получился сплошным, и для формирования регулярного полимолекулярного слоя ингибитора. Такое поведение характерно для ингибиторов адсорбционного типа. Обсуждаемое влияние концентрации ингибирующих солей на скорость коррозии можно объяснить способностью молекул гетерилониевых солей образовывать адсорбционный слой на поверхности электрода. Дальнейший рост концентрации синтезированных солей в данных нефтепромысловых средах, существенно на ингибирующее действие не влияет.

Известно, что для формирования защитной пленки ингибитора на поверхности металла необходимо какое-то время, т.е. ингибирующее действие соединения зависит от времени экспозиции.

На рис. 6 представлена зависимость плотности тока коррозии в коррозионной среде «Татарстан» от продолжительности экспозиции при концентрациях одна из которых ниже, а другая выше значения минимальной рабочей концентрации.

При концентрации ингибитора ниже пороговой защитное действие ингибитора сохраняется лишь определенное время, а затем оно уменьшается. При концентрации ингибитора больше, чем пороговая, скорость коррозии уменьшается во времени. Это говорит о том, что на образование плотной защитной адсорбционной пленки требуется некоторое время – около 10 часов.

По характеру воздействия на коррозионный процесс ингибиторы бывают анодного, катодного и смешанного типа. С целью выяснения типа данного ингибитора проводили хронопотенциографические исследования. Для этого записывали хронопотенциограммы коррозионного процесса в растворах, содержащих различные количества ингибитора. Результаты показывают, что синтезированные нами гетерилониевые соли являются ингибиторами коррозии смешанного типа.

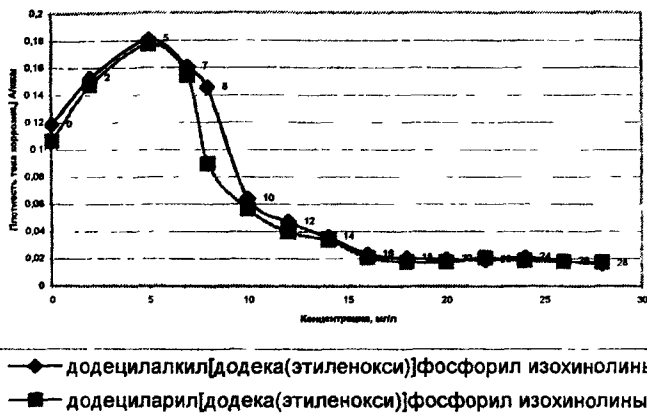


Рис. 4 Зависимость плотности тока коррозии от концентрации гетерилониевых солей в коррозионной среде «Западная Сибирь» при продолжительности экспозиции 24 часа

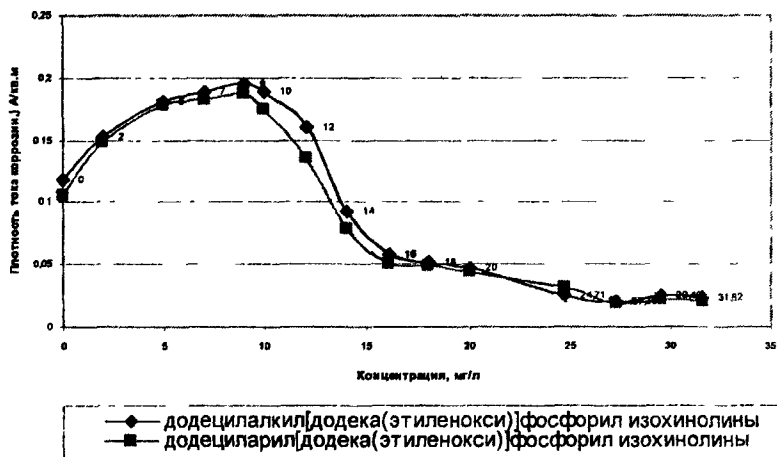


Рис. 5 Зависимость плотности тока коррозии от концентрации гетерилониевых солей в коррозионной среде «Татарстан» при продолжительности экспозиции 24 часа

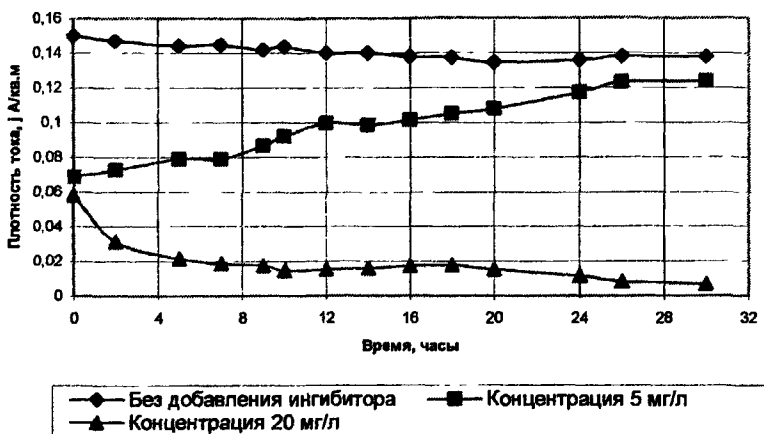
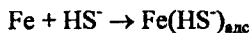


Рис. 6 Зависимость плотности тока коррозии в коррозионной среде «Татарстан» от продолжительности экспозиции

В среде «Татарстан» (рис. 7), в которой присутствует электролит и сероводород ингибитор коррозии не оказывает существенного влияния на анодный процесс растворения железа. Однако он сильно влияет на катодный процесс восстановления окислителя, что вызывает уменьшение катодного тока.

Сероводород может находиться в форме H_2S , HS^- или S^{2-} , на поверхности железа образуется смесь сульфидов сложного состава (Fe_xS_y), а также адсорбированные на железе анионы HS^- .

В структуре синтезированных соединений, присутствует положительно заряженный катион, а адсорбированные на железе анионы HS^- выполняют роль анионных мостиков, облегчая адсорбцию катиона на железе. В результате взаимодействия с органическими катионами промежуточного комплекса, образованного по реакции:



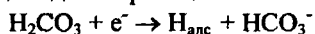
возникает относительно прочный комплекс, условно $Fe((HS^-)N^+)$, который не способен поставлять протоны для катодного процесса, и отчасти, затрудняет анодную реакцию. Таким образом, синтезированные соединения ингибируют коррозию в сероводородной среде.

В среде «Западная Сибирь» (рис. 8), в которой присутствует элек-

тролит и углекислота, наблюдается сначала сдвиг потенциала в катодную сторону, но со временем потенциал сдвигается в анодную сторону и ингибитор начинает препятствовать анодному растворению железа, т.е. проявляет анодные свойства.

Учитывая, что в структуре синтезированных соединений, присутствует отрицательно заряженный анион, то можно предположить, что в рассматриваемой нами системе идет конкурентная адсорбция гидроксид ионов и анионов ингибирующего соединения. В результате этой реакции на поверхности металла образуется пленка фосфор содержащих анионов ингибитора, которая блокирует образование катализатора коррозии – комплекса $(\text{FeOH})_{\text{адс}}$. Тем самым затрудняется протекание реакции анодного растворения металла.

То, что первоначально в течение 5 часов в среде содержащей углекислоты ингибируется катодный процесс, а только затем анодный можно объяснить тем, что для образования продуктов восстановления углекислоты, а именно низших органических кислот, необходимо какое-то время. Пока концентрация этих кислот недостаточна, катодный процесс деполяризации доминирует над анодным процессом растворения железа. Поэтому можно предположить, что первоначально на поверхности железа адсорбируются катионы, которые блокируют процесс деполяризации ионов водорода



а только потом по мере накопления продуктов диссоциации угольной кислоты, когда анодный процесс растворения металла начинает превалировать над катодным, идет адсорбция анионов ингибитора.

Химическое взаимодействие синтезированных соединений с ионами железа изучали методом ИК-спектроскопии. Исчезновение полос поглощения 550 и 620 см^{-1} в спектре продукта взаимодействия додециларил[додека(этиленокси)]фосфорил изохинолина с сульфатом железа говорит о том, что идет депротонирование фосфорильной группы, а следовательно ингибитор коррозии координируется к иону железа через фосфорильную группу. Из проведенных исследований не удалось сделать выводы о взаимодействии гетероциклического атома азота с ионами Fe^{2+} , т.к. деформационные колебания колец изохинолина очень сходны с колебаниями бензола и его замещенных производных.

Для того чтобы наглядно оценить эффективность разработанного ингибитора коррозии были проведены исследования поверхности металла методом сканирующей зондовой микроскопии.

На рис. 9 и 10 представлена 3-d проекция одного и того же участка поверхности металла до и после коррозионного воздействия в модели пластовой воды «Татарстан» с использованием разработанного ингибитора кор

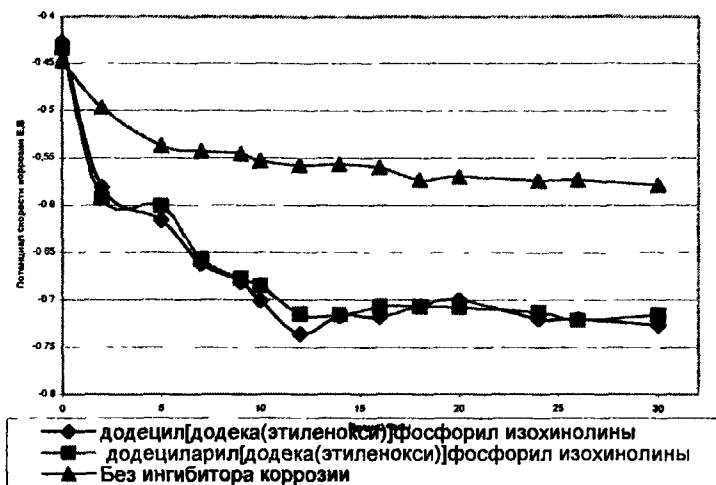


Рис. 7 Зависимость потенциала коррозии от продолжительности экспозиции в коррозионной среде «Татарстан»

розии на основе додециларил[додека(этиленокси)]фосфорил изохинолина. Из представленных данных видно, что синтезированный ингибитор коррозии образует на поверхности металла прочную защитную пленку, которая препятствует коррозионному разрушению металла. На образцах до и после коррозионного воздействия легко идентифицируются реперные участки поверхности. Защитный эффект ингибитора по потере массы составил около 90%.

На основании проведенных исследований были разработаны и утверждены технические условия ТУ 2458-292-05765670-2003 «Ингибитор коррозии СНПХ-6474», лабораторный регламент и технологическая карта производства ингибитора коррозии.

В ОАО «МПК Аганнефтегазгеология» на ЦПС Западно-Могутлорского месторождения были проведены стендовые испытания ингибитора коррозии СНПХ-6474.

Средняя скорость коррозии на подтоварной воде составляет 0,12-0,14 мм/год. Коррозия носит общий характер. В ходе испытаний установлено, что ингибитор коррозии СНПХ-6474 обеспечивает достаточную эффективность защиты от внутренней коррозии при концентрации 18 г/м³, средняя скорость не превышала 0,01 мм/год, защитный эффект составил более 90%.

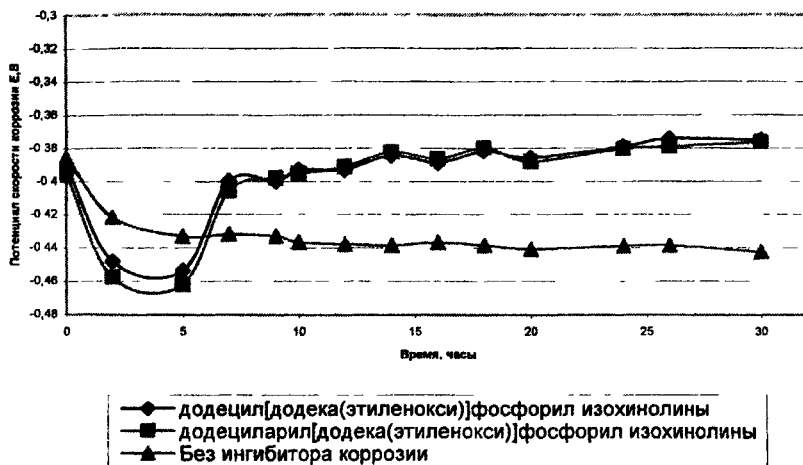


Рис. 8 Зависимость потенциала коррозии от продолжительности экспозиции в коррозионной среде «Западная Сибирь»

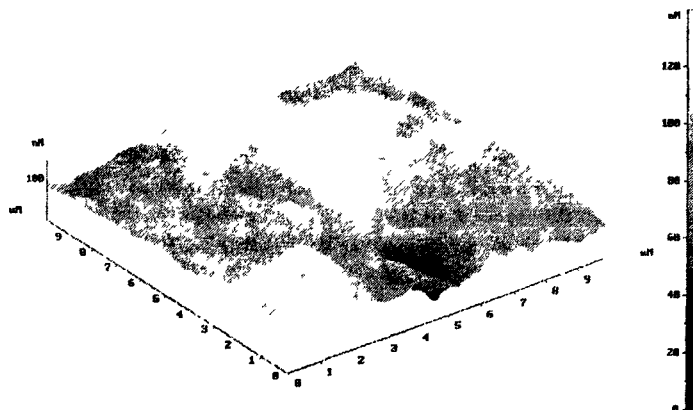


Рис. 9 3-d проекция участка поверхности металла до коррозионного воздействия в модели пластовой воды «Татарстан»

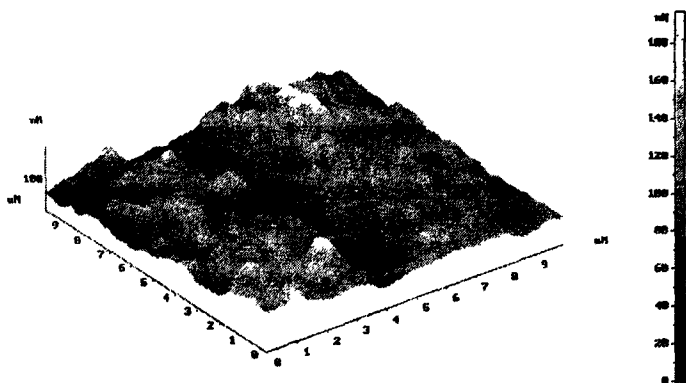


Рис. 10 3-d проекция того же участка поверхности металла после коррозионного воздействия в модели пластовой воды «Татарстан» с использованием ингибитора коррозии

По результатам проведенных исследований ингибитор коррозии СНПХ-6474 рекомендован к проведению опытно-промышленных испытаний в системах нефтесбора и поддержания пластового давления в ОАО «МПК Аганнефтегазгеология».

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ:

1. На основе коксохимического сырья – изохинолиновой фракции впервые синтезированы серии функциональнозамещенных алкил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновых, алкил[поли(этиленокси)]фосфорил хинолиновых, арил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновых и арил[поли(этиленокси)]фосфорил хинолиновых солей и проведено систематическое исследование их свойств.

2. Установлено, что в ряду синтезированных солей имеются эффективные ингибиторы коррозии в углекислотных и сероводородсодержащих водных средах. Показана зависимость ингибирующих свойств соединений от их структуры. Наиболее эффективными ингибиторами коррозии являются соединения полученные на основе додецил- и додециларил[додека(этиленокси)]фосфорил изохинолинов, относятся к ингибиторам смешанного типа.

3. По результатам электрохимических исследований установлено, что защитный эффект зависит от рабочей концентрации и времени экспозиции.

4. Показано, что присутствующая в структуре синтезированных соединений фосфорильная группировка обеспечивает хемосорбцию молекул ингибитора на поверхности металла за счет образования комплексных соединений с ионами железа (II).

5. Установлено, что синтезированные гетерилониевые соли относятся к ингибиторам коррозии адсорбционного типа, адсорбируясь на поверхности металла образуют адсорбционную пленку, которая предотвращает коррозионные разрушения.

6. На основе синтезированных додециларил[додека(этиленокси)]-фосфорил изохинолиновых солей разработан новый водорастворимый ингибитор коррозии СНПХ-6474. Составлена его оптимальная товарная форма, разработаны технические условия, лабораторный и технологический регламенты. Получено 2 патента РФ на изобретение.

7. Проведенные стендовые испытания ингибитора коррозии СНПХ-6474 показали его высокую эффективность при использовании в системе поддержания пластового давления и системе нефтесбора. СНПХ – 6474 рекомендован для проведения опытно-промышленных испытаний в ОАО «МПК Аганнефтегазгеология».

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Угрюмов, О.В. Новый ингибитор коррозии на основе гетероциклических аминов / О.В. Угрюмов, О.А. Варнавская, С.И. Васюков, Н.А. Лебедев, В.Н. Хлебников, Ю.В. Бадеев, Л.К. Хватова, Ю.Н. Камзина // Материалы российской научно-практической конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». - г.Москва. - 2001. – С.353

2. Угрюмов, О.В. Алкилфенолы марки «СНПХ» - сырье для производства новых высокоэффективных перспективных химических продуктов для процессов нефтедобычи / О.В. Угрюмов, О.А. Варнавская, Н.А. Лебедев, В.Н. Хлебников, Ю.В. Бадеев, Ю.Н. Камзина // Материалы российской научно-практической конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». -г.Москва. - 2001. – С.355

3. Угрюмов, О.В. Производство ингибиторов коррозии марки «СНПХ» на мощностях ОАО «Казаньоргсинтез» / О.В. Угрюмов, О.А. Варнавская, М.Г. Хуснуллин, Н.А. Лебедев, В.Н. Хлебников, Д.К. Шаяхметов, Н.Х. Юсупов, Ю.В. Гусев, В.Н. Кудряшов, Ч.Б. Медведева, Ф.К. Петров, Р.М. Вахитов, Ю.Н. Камзина // Материалы юбилейной научно-практической конференции. - г.Казань. - 2003. – С.353

4. Угрюмов, О.В. Ингибиторы коррозии марки СНПХ. 1. Разработка и изучение механизма действия ингибитора коррозии на основе гетероцикличе

ских азотсодержащих соединений / О.В. Угрюмов, О. 2006-4
Хлебников, Ю.Н. Камзина, Д.Н. Лебедев, Г.В. Романо
Кайдриков, Ф.Ш. Шакиров, Ф.И. Даутов // Защита мет: 22133
№1 С.69-74

5. Угрюмов, О.В. Опыт применения новых ингибиторов коррозии марки СНПХ на месторождениях Западной Сибири / О.В. Угрюмов, О.А. Варнавальская, В.Н. Хлебников, С.И. Васюков, Ю.Н. Камзина, В.А. Иванов, Д.Н. Лебедев, Э.Ю. Тропин, В.В. Трескиба, А.Х. Шафиков, К.И. Агнаев, Р.Г. Максютов // Нефтяное хозяйство. -2004.- №6. – С.120-121

6. Патент РФ №2220957 РФ МКИ 7С07 D 213/20, 215/10, 217/10, A 51 K 31/44, 31/47, C23F 11/24 N-[алкилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]гетерилоний хлориды, обладающие свойствами ингибиторов коррозии, а также бактерицидной, вирусоцидной и фунгицидной активностью, и способ их получения. / О.В. Угрюмов, О.А. Варнавальская, В.Н. Хлебников, Н.А. Лебедев, Романов Г.В., Угрюмова В.С., Фахретдинов П.С., Равилов А.З., Ю.Н. Камзина, Юсупова Г.Р., Шишко А.А., Гатиатуллин И.Г.; Заявитель и патентообладатель ОАО «НИИнефтепромхим» - № 2002133263/04; заявл. 09.12.2002; опубл. 10.01.2004 Бюл. №1

7. Патент РФ №2246562 МКИ C23F 11/10 Способ получения ингибитора коррозии, обладающего бактерицидным действием для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий. / О.В. Угрюмов, О.А. Варнавальская, Ю.Н. Сапарова (Ю.Н. Камзина), Васюков С.И., Иванов В.А., Брательщикова Т.А., Н.А. Лебедев, В.Н. Хлебников, Романов Г.В., Харлампики Х.Э., Шакиров Ф.Ш., Даутов Ф.И.; Заявитель и патентообладатель ОАО «НИИнефтепромхим» - № 2003135898/02; заявл. 05.12.2003; опубл. 20.02.2005 Бюл. №5

8. Сапарова, Ю.Н. (Камзина, Ю.Н.) Новый водорастворимый ингибитор коррозии типа СНПХ / Ю.Н. Сапарова (Ю.Н. Камзина), О.В. Угрюмов, О.А. Варнавальская, В.А. Иванов, С.И. Васюков, Н.А. Лебедев // Материалы «V Конгресса нефтегазопромышленников России». - г.Казань. - 2004. – С.175

9. Сапарова, Ю.Н. (Камзина, Ю.Н.) Новый водорастворимый ингибитор коррозии Ю.Н. Сапарова (Ю.Н. Камзина), О.В. Угрюмов, О.А. Варнавальская, В.А. Иванов, С.И. Васюков, Н.А. Лебедев // Материалы II Всероссийской научно-практической конференции «Разработка, производство и применение химических реагентов в нефтяной и газовой промышленности». - г.Москва. -2004. –С.21