



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09K 8/52 (2019.05); C09K 2208/06 (2019.05); C09K 2208/22 (2019.05); Y10S 507/927 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018140188, 14.11.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.11.2018Дата регистрации:
11.11.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.11.2018

(45) Опубликовано: 11.11.2019 Бюл. № 32

Адрес для переписки:

119991, Москва, Ленинский просп., 65, корп. 1,
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
отдел защиты интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Семенов Антон Павлович (RU),
Мендгазиев Раис Иман-Мадиевич (RU),
Магадова Любовь Абдулаевна (RU),
Силин Михаил Александрович (RU),
Малютин Станислав Александрович (RU),
Стопорев Андрей Сергеевич (RU),
Гущин Павел Александрович (RU),
Иванов Евгений Владимирович (RU),
Винокуров Владимир Арнольдович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Российский государственный
университет нефти и газа (национальный
исследовательский университет) имени И.М.
Губкина" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2504571 C2, 20.01.2014. RU
2504642 C2, 20.01.2014. RU 2481375 C1,
10.05.2013. RU 2436806 C1, 20.12.2011. RU
2137740 C1, 20.09.1999. US 6444852 B1,
03.09.2002. US 7958939 B2, 14.06.2011. CA
2983402 A1, 17.11.2016.

(54) ИНГИБИТОР ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к составам ингибирования образования газовых гидратов в различных углеводородсодержащих жидкостях и газах, содержащих воду и гидратообразующие агенты, и может быть использовано в процессах добычи, переработки и транспортировки углеводородного сырья. Ингибитор гидратообразования в углеводородном сырье содержит водорастворимый полимер, поверхностно-активное вещество - ПАВ, пеногаситель, воду и растворитель: метанол, этанол, моно- и олигомерные этиленгликоли, моно- и олигомерные пропиленгликоли, глицерин,

моноалкиловые эфиры C₁-C₄ моно- и олигомерных этиленгликолей, моноалкиловые эфиры C₁-C₄ моно- и олигомерных пропиленгликолей, этаноламины или их смесь, отходы химических производств, представляющие собой побочные продукты гидратации этиленоксида и пропиленоксида, кубовые остатки производств алкиловых эфиров моноэтиленгликоля, где ПАВ выбраны из приведенной группы, включающей соединения приведенной формулы, при следующем соотношении компонентов, % мас.:

водорастворимый полимер 1,0-25,0, ПАВ 2,0-20,0, пеногаситель 0-10,0, вода 0-15,0, растворитель остальное. Технический результат - повышение ингибирующей способности состава, обеспечение предотвращения образования гидратов как по кинетическому, так и одновременно по кинетическому и термодинамическому

механизмам, расширение температурного диапазона применимости ингибитора, обеспечение возможности предотвращения образования льда в ингибируемой среде в низкотемпературных условиях, улучшение вязкостных свойств. 6 пр., 1 табл.

R U 2 7 0 5 6 4 5 C 1

R U 2 7 0 5 6 4 5 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09K 8/52 (2019.05); C09K 2208/06 (2019.05); C09K 2208/22 (2019.05); Y10S 507/927 (2019.05)(21)(22) Application: **2018140188, 14.11.2018**(24) Effective date for property rights:
14.11.2018Registration date:
11.11.2019

Priority:

(22) Date of filing: **14.11.2018**(45) Date of publication: **11.11.2019 Bull. № 32**

Mail address:

**119991, Moskva, Leninskij prosp., 65, korp. 1, RGU
nefti i gaza (NIU) imeni I.M. Gubkina, otdel
zashchity intellektualnoj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Semenov Anton Pavlovich (RU),
Mendgaziev Rais Iman-Madievich (RU),
Magadova Lyubov Abdulaevna (RU),
Silin Mikhail Aleksandrovich (RU),
Malyutin Stanislav Aleksandrovich (RU),
Stoporev Andrej Sergeevich (RU),
Gushchin Pavel Aleksandrovich (RU),
Ivanov Evgenij Vladimirovich (RU),
Vinokurov Vladimir Arnoldovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Rossijskij gosudarstvennyj
universitet nefti i gaza (natsionalnyj
issledovatel'skij universitet) imeni I.M. Gubkina"
(RU)**(54) **HYDRATE INHIBITOR**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to compositions for inhibiting formation of gas hydrates in different hydrocarbon-containing liquids and gases containing water and hydrate-forming agents, and can be used in hydrocarbon raw material production, processing and transportation processes. Hydrate inhibitor in the hydrocarbon raw material contains a water-soluble polymer, a surfactant, an antifoaming agent, water and a solvent: methanol, ethanol, mono- and oligomeric ethylene glycols, mono- and oligomeric propylene glycols, glycerol, monoalkyl esters of C₁-C₄ mono- and oligomeric ethylene glycols, monoalkyl esters C₁-C₄ mono- and oligomeric propylene glycols, ethanolamines or mixture thereof, wastes of chemical production,

which are by-products of hydration of ethylene oxide and propylene oxide, still residues of production of alkyl ethers of monoethylene glycol, where surfactants are selected from a given group comprising compounds of the given formula, with the following ratio of components, wt%: water-soluble polymer 1.0–25.0, surfactant 2.0–20.0, antifoaming agent 0–10.0, water 0–15.0, solvent making the rest.

EFFECT: high inhibitory power of the composition, preventing formation of hydrates both kinetic and simultaneously by kinetic and thermodynamic mechanisms, wider temperature range of applicability of the inhibitor, possibility of preventing ice formation in the inhibited medium under low-temperature conditions, improved viscosity properties.

1 cl, 6 ex, 1 tbl

Изобретение относится к составам ингибирования образования газовых гидратов в различных углеводородсодержащих жидкостях и газах, содержащих воду и гидратообразующие агенты, и может быть использовано в процессах добычи, переработки и транспортировки углеводородного сырья для предотвращения образования газовых гидратов.

Газовые гидраты являются частным случаем соединений включения, которые образуются при внедрении низкомолекулярных соединений в полости кристаллической решетки, формируемой водородно-связанными молекулами воды. Образование гидратов происходит при наличии свободной воды и подходящего гидратообразователя (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, CO_2 , H_2S , N_2 и т.п.) при определенных термобарических условиях, зависящих от состава системы. При добыче и транспортировке углеводородного сырья часто возникают осложнения, связанные с образованием газовых гидратов в стволе скважин, трубопроводах и оборудовании. За счет действия капиллярных сил кристаллы гидратов подвержены агломерации, приводящей к формированию гидратных пробок, которые могут полностью блокировать прохождение потока флюидов в стволе скважины, участке трубопроводе или в технологическом оборудовании.

Образование гидратов является нежелательным явлением, так как приводит к остановке технологических процессов добычи, транспортировки, переработки углеводородного сырья. В связи с этим актуальной научно-технической проблемой является разработка новых, более эффективных составов для ингибирования образования техногенных газовых гидратов.

Известен ингибитор гидратообразования, представляющий собой индивидуальные термодинамические ингибиторы гидратообразования (ТИГ), в частности, низкомолекулярные спирты (метанол и олигомерные гликоли) (RU 2049957, 1998). Высокие рабочие концентрации ТИГ в водной фазе (до 70% мас.) уменьшают активность воды в растворе, что приводит к понижению равновесной температуры гидратообразования и кристаллизации льда в таких системах. Достоинством указанного ингибитора является возможность его применения в низкотемпературных условиях (ниже 273 К), когда требуется одновременное предотвращение формирования льда и гидратов. Недостатками известного ингибитора являются повышенный расход из-за высоких рабочих концентраций в водной фазе (до 70% мас.); высокая токсичность и пожароопасность низших спиртов; высокая растворимость метанола в сжатом газе и, как следствие, повышенный удельный расход за счет уноса с потоком газа.

Известен смесевой термодинамический ингибитор для борьбы с гидратообразованием при добыче и транспорте газа, включающий мочевины (50-60% мас.), глицерин (30-40% мас.) и воду (10-20% мас.) (SU 976035, 1982).

Недостатки ингибитора заключаются в высокой вязкости, а также, в недостаточной ингибирующей способности, обусловленной низкой антигидратной активностью компонентов состава.

Известны ингибиторы для предотвращения агломерации газовых гидратов и образования гидратных пробок, основанные на использовании антиагломерантов (US 6444852, 2002; US 7958939, 2001; CA 2983402, 2016). Данные реагенты относятся к так называемым малодозовым гидратным ингибиторам (рабочие концентрации в водной фазе составляют 0,1-2% мас.) и по своей природе являются поверхностно-активными веществами, которые не влияют на термодинамические условия гидратообразования, не замедляют нуклеацию гидратов, но, при этом, способствуют образованию текучей гидратной суспензии, которая может свободно транспортироваться в режиме

многофазного потока без образования гидратных пробок. Таким образом, по своей сути антиагломеранты представляют собой ингибиторы отложений газовых гидратов.

Недостатки таких ингибиторов заключаются в следующем.

5 Вследствие низких концентраций в водной фазе антиагломеранты не понижают точку замерзания воды и, следовательно, не могут применяться в низкотемпературных условиях, при которых требуется одновременное предотвращение образования льда и газовых гидратов.

10 Кроме того, для эффективной работы антиагломерантов обязательно требуется наличие жидкой углеводородной фазы (нефть, конденсат) для образования и стабилизации эмульсии обратного типа (вода в масле). Необходимость разрушения эмульсии при использовании антиагломерантов значительно усложняет технологический процесс.

15 Известны составы для предотвращения гидратообразования с помощью малодозовых агентов другого типа - кинетических ингибиторов гидратообразования (КИГ) (RU 2137740, 1999; RU 2436806, 2011; RU 2504642, 2013; RU 2481375, 2013). Свойствами кинетических ингибиторов обладают амфифильные водорастворимые полимеры и олигомеры определенной структуры, способные за счет специфических взаимодействий в водном растворе замедлять процессы нуклеации гидратов и роста гидратных кристаллов. Уменьшение скорости нуклеации гидратов приводит к тому, что система, 20 содержащая гидратообразующие компоненты и воду, может значительное время оставаться метастабильной по отношению к гидратной фазе, т.е. в системе наблюдается индукционный период (задержка) образования гидратной фазы.

25 Недостаток составов заключается в низкой концентрации КИГ в водной фазе (до 2% мас.), что не позволяет понизить равновесную температуру кристаллизации льда и разложения газовых гидратов, т.е. влияние на термодинамику процесса отсутствует. Этот факт накладывает ограничение на их использование в технологических процессах при низких температурах, когда требуется одновременное предотвращение образования льда и газовых гидратов. При этом индукционный период образования гидратов в 30 значительной мере зависит от движущей силы процесса (степень переохлаждения или разность между равновесной и фактической температурой гидратообразования). КИГ становятся неэффективными (индукционный период приближается к нулевому) при высоких значениях степени переохлаждения (выше 12°C). Кроме того, КИГ значительно хуже ингибируют образование гидратов кубической структуры I (метан, углекислый газ, сероводород) по сравнению с гидратами кубической структуры II (углеводородные 35 газы смеси).

Также известен кинетический ингибитор гидратообразования Luvicap EG, выпускаемый компанией BASF (Wu R. et al. Methane-propane mixed gas hydrate film growth on the surface of water and Luvicap EG solutions // Energy & Fuels. - 2013. - т. 27. - №. 5. - с. 2548-2554). Данный состав представляет собой 40% раствор поли(N-винилкапролактама) 40 в моноэтиленгликоле.

Недостатками указанного ингибитора являются недостаточно низкая температура застывания, составляющая минус 12,9°C, что не позволяет использовать данный состав при более низких температурах, высокая динамическая вязкость (16700 мПа·с при 20°C), что значительно затрудняет перекачку и дозирование данного состава. Кроме того, 45 данный состав не обеспечивает существенной задержки образования гидратной фазы при высоких значениях степени переохлаждения (выше или равно 12°C).

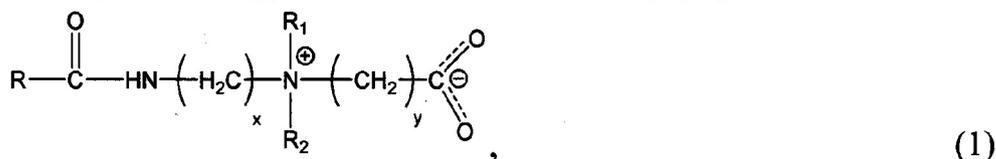
Более близким к изобретению является состав для предотвращения гидратных, солевых отложений и коррозии (RU 2504571, 2014), включающий поверхностно-активное

способности состава, расширении температурного диапазона его применимости в низкотемпературных условиях.

Указанная техническая проблема решается описываемым ингибитором гидратообразования в углеводородном сырье, содержащим водорастворимый полимер, поверхностно-активное вещество, пеногаситель, воду и растворитель: метанол, этанол, моно- и олигомерные этиленгликоли, моно- и олигомерные пропиленгликоли, глицерин, моноалкиловые эфиры C₁-C₄ моно- и олигомерных этиленгликолей, моноалкиловые эфиры C₁-C₄ моно- и олигомерных пропиленгликолей, этаноламины или их смесь, отходы химических производств, представляющие собой побочные продукты гидратации этиленоксида и пропиленоксида, кубовые остатки производств алкиловых эфиров моноэтиленгликоля при следующем соотношении компонентов, % мас.:

водорастворимый полимер	1,0-25,0
поверхностно-активное вещество	2,0-20,0
пеногаситель	0-10,0
вода	0-15,0
растворитель	остальное до 100,

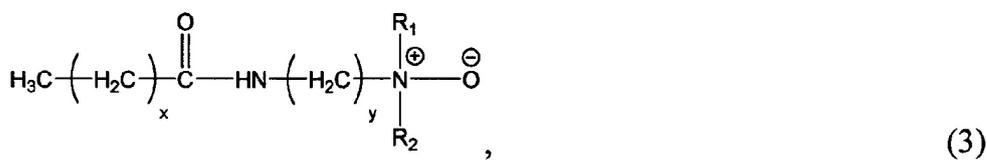
причем в качестве поверхностно-активного вещества используют соединения общей формулы, выбранной из группы, включающей общие формулы 1-6:



где R - углеводородный радикал C₆-C₁₇,
R₁, R₂ - углеводородные радикалы C₁-C₄,
x равен от 1 до 5; y равен от 1 до 5;



где R₁, R₂ - углеводородные радикалы C₁-C₄,
x равен от 1 до 15, y равен от 1 до 5;



где R₁, R₂ - углеводородные радикалы C₁-C₄,
x равен от 1 до 15, y равен от 1 до 5;



где R₁, R₂ - углеводородные радикалы C₁-C₄,
x равен от 1 до 15;

композиции, состава флюидов конкретного объекта, температуры, давления.

В описываемом составе в качестве водорастворимого полимера используют поли (N-виниллактамы), в частности, (поли(N-винилпирролидон), поли(N-винилпиперидон), поли(N-винилкапролактама)), полиакриламид и его производные (поли(N-изопропилакриламид), поли(N-акрилоилпирролидин), поли(N-глиоксилоилпирролидин), поли(N-этилметакриламид), поли(N-изопропилметакриламид)), поливиниламид и его производные, полиаллиламид и его производные, сверхразветвленные полиэфирамиды, поливиниловый спирт и его производные, олигопептиды и антифризные белки, сополимеры, содержащие звенья указанных полимеров и другие высокомолекулярные соединения, способные замедлять процессы нуклеации и роста кристаллов газовых гидратов. Предпочтительно в качестве водорастворимого полимера используют поли (N-винилпирролидон), поли(N-винилпиперидон), поли(N-винилкапролактама), поли(N-изопропилакриламид), поли(N-акрилоилпирролидин), поли(N-глиоксилоилпирролидин), поли(N-этилметакриламид), поли(N-изопропилметакриламид), поли(N-этилглицин), поли(N-изопропилглицин), поли(N-пропилглицин) и их сополимеры со звеньями N-винилпирролидона, N-винилпиперидона, N-винилкапролактама, винацетата, винилового спирта, этиленоксида, пропиленоксида.

В описываемом составе в качестве поверхностно-активного вещества используют соединения с приведенными выше общими формулами 1-6. Предпочтительно в качестве поверхностно-активного вещества используют соединение общей формулы 1, где R - углеводородный радикал C₈-C₁₅, R₁, R₂ - углеводородные радикалы C₁-C₄, x равен от 2 до 4, y равен от 1 до 3, соединение общей формулы 2, где R₁, R₂ - углеводородные радикалы C₁-C₄, x равен от 2 до 14, y равен от 1 до 3, соединение общей формулы 3, где R₁, R₂ - углеводородные радикалы C₁-C₄, x равен от 2 до 13, y равен от 1 до 3, соединение общей формулы 4, где R₁, R₂ - углеводородные радикалы C₁-C₄, x равен от 2 до 13, соединение общей формулы 5, где R₁, R₂, R₃, R₄ - углеводородные радикалы C₁-C₄, x равен от 2 до 13, y равен от 1 до 3; соединение общей формулы 6, где R₁, R₂, R₃, R₄ - углеводородные радикалы C₁-C₄, x равен от 2 до 13.

В качестве пеногасителя в описываемом составе используют жирные алифатические спирты, неионогенные поверхностно-активные вещества на основе жирных алифатических спиртов, полидиметилсилоксаны, сополимеры этиленоксида и пропиленоксида.

В описываемом составе в качестве растворителя используют такие вещества, в частности, как метанол, этанол, моно- и олигомерные этиленгликоли (в частности, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, пентаэтиленгликоль), моно- и олигомерные пропиленгликоли (в частности, 1,2-пропиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, тетрапропиленгликоль, пентапропиленгликоль), глицерин, моноалкиловые эфиры (C₁-C₄) указанных соединений, этаноламины (в частности, моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин) или их смесь. Предпочтительно в качестве растворителя используют метанол, этанол, моноэтиленгликоль, алкиловые эфиры моноэтиленгликоля. Наиболее предпочтительно в качестве растворителя используют метанол, моноэтиленгликоль, бутиловый эфир моноэтиленгликоля. Также допускается в качестве растворителя использовать отходы химических производств, представляющих собой побочные продукты гидратации этиленоксида и пропиленоксида (олигомерные полиэтиленгликоли и полипропиленгликоли), кубовые остатки производств алкиловых эфиров

моноэтиленгликоля.

Наличие в составе поверхностно-активного вещества (ПАВ) общей формулы 1-6 позволяет значительно снизить содержание водорастворимого полимера при одновременном повышении ингибирующей способности за счет проявления синергетического эффекта, связанного с совместным действием компонентов в растворе, что является неожиданным результатом. Более высокая ингибирующая способность позволяет уменьшить дозировку реагента при аналогичной эффективности процесса ингибирования газовых гидратов или повысить эффективность процесса ингибирования при одной и той же дозировке. Из-за меньшего содержания полимерного кинетического ингибитора описываемый ингибитор характеризуется значительно меньшей вязкостью по сравнению с известными из уровня техники высоковязкими ингибиторами, например, Luvicap EG. Использование растворителя позволяет придать ингибитору требуемые низкотемпературные свойства (температура кристаллизации, температура застывания), что позволяет применять описываемый состав при отрицательных температурах ингибируемой среды. Введение в состав воды необходимо для обеспечения более низкой температуры застывания композиции в случае использования в качестве растворителя гликолей и этаноламинов. Наличие в составе поверхностно-активных веществ в сочетании с полимерными ингибиторами придает композиции способность не только предотвращать образование газовых гидратов по кинетическому механизму, но и позволяет предотвращать агломерацию образующихся гидратных кристаллов. Кроме того, при содержании растворителя выше 50-60% мас. состав может использоваться как комбинированный реагент, способный ингибировать образование гидратов одновременно по кинетическому и термодинамическому механизму, а также предотвращать образование льда в ингибируемой среде в низкотемпературных условиях. Наличие в составе водорастворимого полимера, поверхностно-активных веществ и растворителя в таком случае позволяет значительно повысить эффективность ингибирования гидратообразования и снизить расход термодинамического ингибитора.

Описываемый состав ингибитора гидратообразования готовят путем компаундирования компонентов. В реактор, снабженный перемешивающим устройством, дозируют растворитель и воду. Перемешивают до образования гомогенного раствора. После этого в полученную массу добавляют водорастворимый полимер и пеногаситель. Повторно перемешивают до однородного состояния. На конечной стадии в полученный раствор добавляют поверхностно-активное вещество и перемешивают до достижения однородного состояния. Полученный состав вводят в ингибируемую среду (поток флюидов) различным образом, в частности, непосредственно в сырье, закачивают в прискважинную зону или в участок трубопровода.

Изобретение иллюстрируется примерами, не ограничивающими его использование.

Пример 1.

По вышеописанной технологии готовят ингибитор гидратообразования следующего состава, % мас.:

- водорастворимый полимер - сополимер N-винилкапро- лактама и	
N-винилпирролидона	25,0
- ПАВ общей формулы 2, где	
R ₁ - радикал CH ₃ ,	
R ₂ - радикал CH ₃ ,	
x равен 12, y равен 1	20,0
- пеногаситель - изоамиловый спирт	10,0
- растворитель - метанол	45,0

Пример 2.

По вышеописанной технологии готовят ингибитор гидратообразования следующего состава, % мас.:

5	- водорастворимый полимер - поли-N-винилкапролактама	14,0
	- ПАВ общей формулы 1, где R - радикал C ₁₁ , R ₁ - радикал CH ₃ , R ₂ - радикал C ₂ H ₅ ,	
10	x равен 3, y равен 1	12,0
	- пеногаситель - оксиэтилированный 2,4,7,9-тетраметил-5-децин-4,7-диол	5,0
	- вода	10,0
	растворитель - моноэтиленгликоль	59,0

Пример 3.

15 По вышеописанной технологии готовят ингибитор гидратообразования следующего состава, % мас.:

	- водорастворимый полимер - сополимер N-акрилоилпирролидина и N-винилпирролидона	1,0
20	- ПАВ общей формулы 3, где R ₁ - радикал n-C ₄ H ₉ , R ₂ - радикал n-C ₃ H ₇ ,	
	x равен 7, y равен 3	2,0
	- вода	15,0
	- растворитель - моноэтиленгликоль	82,0

Пример 4.

25 По вышеописанной технологии готовят ингибитор гидратообразования следующего состава, % мас.:

30	- водорастворимый полимер - сополимер N-винилкапролактама и винилового спирта	25,0
	- ПАВ общей формулы 4, где R ₁ - радикал n-C ₄ H ₉ , R ₂ - радикал n-C ₄ H ₉ ,	
	x равен 7	15,0
35	- пеногаситель - сополимер этиленоксида и пропиленоксида	10,0
	- растворитель - метиловый эфир моноэтиленгликоля	50,0

Пример 5.

По вышеописанной технологии готовят ингибитор гидратообразования следующего состава, % мас.:

40	- водорастворимый полимер - поли-N-изопропилакриламид	20,0
	- ПАВ общей формулы 5, где R ₁ - радикал CH ₃ , R ₂ - радикал n-C ₃ H ₇ ,	
45	R ₃ - радикал n-C ₄ H ₉ , R ₄ - радикал n-C ₃ H ₇ ,	
	x равен 8, y равен 2	10,0
	- пеногаситель - оксиэтилированный 3,5,8,10-тетраметилдодекан-5,8-диол	5,0

- растворитель - бутиловый эфир моноэтиленгликоля

65,0

Пример 6.

По вышеописанной технологии готовят ингибитор гидратообразования следующего состава, % мас.:

5

- водорастворимый полимер - сополимер N-винилкапро-
лактама и

N-винилпирролидона

2,0

- ПАВ общей формулы 6, где

R₁ - радикал n-C₄H₉,

10

R₂ - радикал n-C₄H₉,

R₃ - радикал n-C₄H₉,

R₄ - радикал n-C₄H₉,

x равен 6

2,0

- пеногаситель – оксиэтилированный

2,4,7,9-тетраметил-5-децин-4,7-диол

15

1,0

- растворитель - этанол

95,0

Образцы ингибиторов гидратообразования характеризуют путем измерений:

- динамической вязкости состава η при температуре 20,0°C, которое проводят с использованием ротационного вискозиметра Rheotest RV2.1 при скорости сдвига 24,3

20

с^{-1} ;

- температуры застывания состава T_p по ГОСТ 20287-91 (при отсутствии воды в композиции) или температуры замерзания по ASTM D 1177 (при наличии воды в композиции);

25

- температуры начала гидратообразования T_1 и степени переохлаждения начала гидратообразования ΔT_1 , характеризующих кинетический ингибирующий эффект образца.

Температуру и степень переохлаждения начала гидратообразования измеряют по следующей методике.

30

В качестве модельного гидратообразующего газа используют газовую смесь состава 95,66% CH₄ + 4,34% C₃H₈ (% мол.).

35

Исследование проводят на лабораторной установке Sapphire Rocking Cell RCS6. С помощью лабораторных весов Ohaus Pioneer PA413C готовят водный раствор исследуемых образцов. В каждую сапфировую ячейку установки RCS6 помещают шар из нержавеющей стали диаметром 10 мм (элемент для перемешивания) и с помощью пипет-дозатора заливают 10 мл водного раствора ингибитора концентрацией 1% мас. Отношение свободного объема к объему жидкости в каждой ячейке составляет 1:1. Ячейки устанавливают в термостатируемой ванне установки и герметично закрывают. Объем ванны заполняют теплоносителем. Свободный объем ячеек продувают

40

гидратообразующим газом с целью удаления воздуха. После продувки ячейки наполняют гидратообразующим газом до начального давления 60 бар при комнатной температуре 21°C. Включают перемешивание содержимого ячеек путем их отклонения относительно

45

горизонтального положения на угол $\pm 45^\circ$ с частотой 10 мин⁻¹. Перемешивание остается включенным далее на протяжении всего эксперимента. Периодическое отклонение ячеек приводит к перемещению металлического шарика от одного края ячейки к другому. При перемещении каждый раз шарик, пересекает границу раздела газ-жидкость, что приводит к возникновению сдвигающих сил и способствует протеканию процесса нуклеации газовых гидратов на границе раздела газ-жидкость-металл. После этого

температуру в ванне устанавливают на 1 час на таком уровне, чтобы P,T-условия в ячейках соответствовали двухфазной области V-L_w (газ-водный раствор) на фазовой диаграмме вблизи линии трехфазного равновесия V-L_w-H (газ-водный раствор-гидрат).

5 После взаимного насыщения газовой и жидкой фаз температуру в ванне понижают со скоростью 1°C/ч, фиксируя при этом визуально содержимое сапфировых ячеек и контролируя изменение температуры и давления во всех ячейках. Давление во всех ячейках падает линейно при охлаждении со скоростью 1°C/ч до тех пор, пока не начинается процесс гидратообразования. Из-за поглощения гидратообразующего газа зависимости давления от времени отклоняются от прямой. Фиксируют температуру T₁ и давление P₁ в каждой ячейке, при которых начинается отклонение указанных зависимостей от прямых. На основании полученных ранее экспериментальных данных по условиям фазового равновесия гидратов модельной метан-пропановой газовой смеси рассчитывают степень переохлаждения ΔT₁, при которой начинается процесс гидратообразования. ΔT₁ равна разности между T_{eq} и T₁, где T_{eq} - равновесная температура при давлении P₁ для модельной газовой смеси 4,34% C₃H₈ + 95,66% CH₄. T_{eq} рассчитывают путем полиномиального уравнения регрессии, полученного при обработке экспериментальных результатов по условиям трехфазного равновесия L_w-V-H для модельной газовой смеси 4,34% C₃H₈ + 95,66% CH₄. Для каждого из образцов проводят не менее 12 экспериментов, по результатам которых производят усреднение температуры, давления, степени переохлаждения начала гидратообразования и рассчитывают стандартное отклонение данных величин для каждого из образцов. Величина ΔT₁ свидетельствует об эффективности образцов ингибиторов на стадии нуклеации газовых гидратов (кинетический ингибирующий эффект).

Результаты испытаний образцов ингибиторов гидратообразования по вышеописанной методике приведены в представленной ниже таблице 1.

30

35

40

45

Таблица 1

Образец	η при 20 °С, мПа·с,	T_p , °С	T_1 , °С	p_1 , бар	ΔT_1 , °С
Пример 1	15,6	ниже минус 60	3,0±0,5	56,1±0,3	14,3±0,4
Пример 2	43,0	минус 39	3,5±0,4	56,3±0,4	13,8±0,3
Пример 3	11,2	минус 45	4,3±0,4	56,4±0,2	13,1±0,4
Пример 4	19,2	ниже минус 60	1,5±0,6	55,8±0,3	15,8±0,5
Пример 5	25,4	ниже минус 60	1,5±0,6	55,7±0,3	15,8±0,5
Пример 6	2,5	ниже минус 60	4,3±0,7	56,3±0,3	13,0±0,6
Известный состав (Luvicap EG)	16700	минус 12,9	4,4±0,4	55,7±0,4	12,9±0,3
Известный состав по патенту 2504571 (Пример 1)	-	минус 6	12,3±0,5	58,2±0,3	-
Известный состав по патенту 2504571 (Пример 4)	-	минус 17	12,2±0,7	58,1±0,5	-
Известный состав по патенту 2504571 (Пример 13)	-	минус 24	12,0±0,6	58,1±0,4	-

Из приведенных данных следует, что описываемый состав (ингибитор гидратообразования) обладает более высокой ингибирующей способностью (температура начала гидратообразования для заявленного состава ниже на 7,9-10,8°С) и более низкой температурой застывания по сравнению с известным составом, а также может эффективно использоваться при более низких температурах ингибируемой и окружающей среды, чем известный состав (ниже минус 30°С), позволяя более эффективно предотвращать образование льда в ингибируемой среде в широком диапазоне низкотемпературных условий.

Использование описываемого ингибитора гидратообразования, содержащего иные вышеперечисленные заявленные вещества, в иных концентрациях, входящих в указанный выше интервал, приводит к аналогичным результатам, использование компонентов ингибитора гидратообразования в количествах, выходящих за данный интервал, не приводит к желаемым результатам.

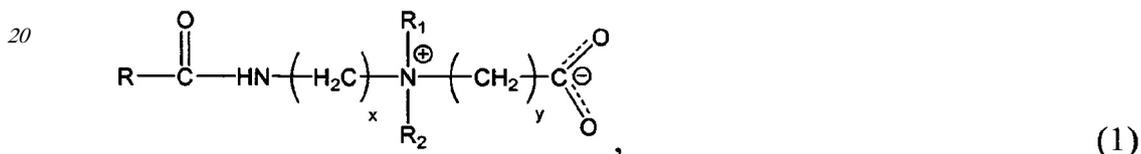
Таким образом, заявленный ингибитор гидратообразования характеризуется высокой ингибирующей способностью, расширенным температурным диапазоном применимости, эффективным предотвращением образования льда в ингибируемой среде в широком температурном интервале, включающем низкие температуры. Кроме того, заявленный ингибитор гидратообразования является более экологически безопасным из-за отсутствия в нем канцерогенного формальдегида и пожаробезопасным (отсутствие в нем кислородсодержащих солей-окислителей).

(57) Формула изобретения

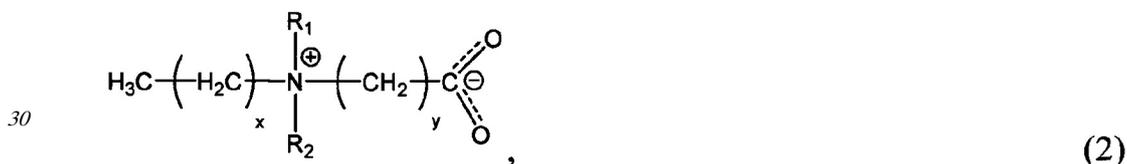
Ингибитор гидратообразования в углеводородном сырье, содержащий водорастворимый полимер, поверхностно-активное вещество, пеногаситель, воду и растворитель: метанол, этанол, моно- и олигомерные этиленгликоли, моно- и олигомерные пропиленгликоли, глицерин, моноалкиловые эфиры C₁-C₄ моно- и олигомерных этиленгликолей, моноалкиловые эфиры C₁-C₄ моно- и олигомерных пропиленгликолей, этаноламины или их смесь, отходы химических производств, представляющие собой побочные продукты гидратации этиленоксида и пропиленоксида, кубовые остатки производств алкиловых эфиров моноэтиленгликоля при следующем соотношении компонентов, % мас.:

водорастворимый полимер	1,0-25,0
поверхностно-активное вещество	2,0-20,0
пеногаситель	0-10,0
вода	0-15,0
растворитель	остальное до 100,

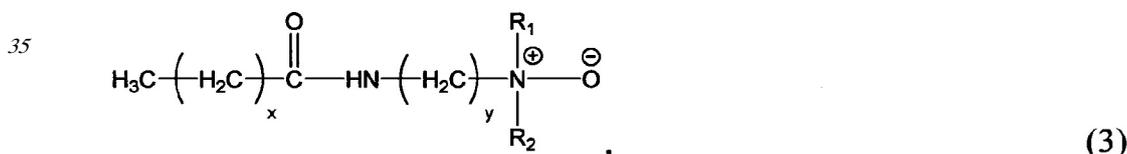
причем в качестве поверхностно-активного вещества используют соединения общей формулы, выбранной из группы, включающей общие формулы 1-6:



где R - углеводородный радикал C₆-C₁₇,
R₁, R₂ - углеводородные радикалы C₁-C₄,
x равен от 1 до 5; y равен от 1 до 5;



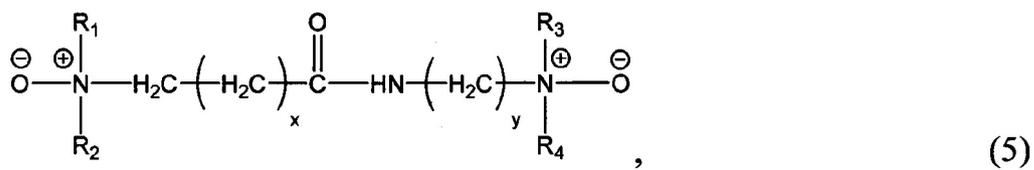
где R₁, R₂ - углеводородные радикалы C₁-C₄,
x равен от 1 до 15, y равен от 1 до 5;



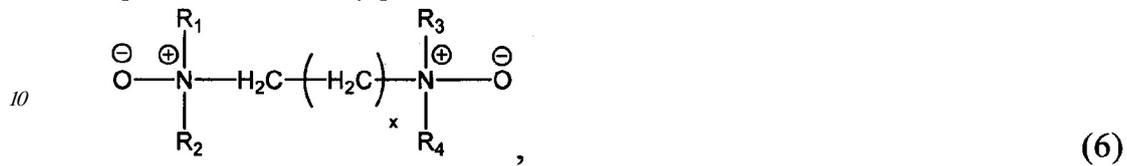
где R₁, R₂ - углеводородные радикалы C₁-C₄,
x равен от 1 до 15, y равен от 1 до 5;



где R₁, R₂ - углеводородные радикалы C₁-C₄,
x равен от 1 до 15;



5 где R₁, R₂, R₃, R₄ - углеводородные радикалы C₁-C₄,
 x равен от 1 до 15, y равен от 1 до 5;



10 где R₁, R₂, R₃, R₄ - углеводородные радикалы C₁-C₄,
 x равен от 1 до 15.

15

20

25

30

35

40

45