

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202190740 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.06.02

(51) Int. Cl. C09K 8/524 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2019.09.11

(54) **НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫЕ АММОНИЙНЫЕ СОЛИ ДИАМИДОВ
ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ АНТИАГЛОМЕРАЦИИ
ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ**

(31) 16/155,105; 18204481.8

(32) 2018.10.09; 2018.11.06

(33) US; EP

(86) PCT/EP2019/074182

(87) WO 2020/074196 2020.04.16

(71) Заявитель:

КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД
(СН)

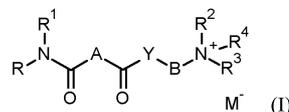
(72) Изобретатель:

Пуркаястха Нирупам (DE), Ворд
Захари Томас (US), Шнайдер Фабиан,
Лайнвебер Дирк, Круль Маттиас
(DE), Уайлд Джонатан (US)

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к ингибитору газовых гидратов, содержащему соль N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты, представленную формулой (I)



в которой R представляет собой алкильную или алкенильную группу, содержащую от 8 до 22 атомов углерода, R¹ представляет собой водород, C₁-C₂₂-алкильную группу или C₃-C₂₂-алкенильную группу, R² и R³, каждый независимо, представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или вместе образуют необязательно замещенное кольцо, имеющее от 5 до 10 атомов в кольце, где кольцо может нести до 3 заместителей, R⁴ представляет собой водород, A представляет собой необязательно замещенную углеводородную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода, B представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 2 до 6 атомов углерода, Y представляет собой NR⁵, R⁵ представляет собой водород, C₁-C₂₂-алкильную группу или C₃-C₂₂-алкенильную группу, и M-анион, способу получения соединения согласно формуле (I), применению соли N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты формулы (I) в качестве антиагломерата газовых гидратов, и способу ингибирования агломерации газовых гидратов, который включает добавление соли N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты формулы (I) к текучей среде, содержащей газ и воду.

A1

202190740

202190740

A1

НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫЕ АММОНИЙНЫЕ СОЛИ ДИАМИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ АНТИАГЛОМЕРАЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Настоящее изобретение относится к ингибитору газовых гидратов с низкой дозировкой, который содержит по меньшей мере одну несимметрично замещенную аммонийную соль диамида дикарбоновой кислоты, и к способу предотвращения, ингибирования или иного изменения агломерации газовых гидратов путем добавления эффективного количества ингибитора к многофазной смеси, содержащей воду, газ и, в некоторых случаях, конденсат, нефтяной остаток и/или буровой раствор. Этот ингибитор привел к улучшению предотвращения агломерации газовых гидратов в жидких нефтяных средах, содержащих различные количества воды/рассола, сырой нефти/конденсата и природного газа, таких, как, например, в потоках сырых углеводородов в условиях, характеризующихся тенденцией к образованию газовых гидратов. Ингибитор получают из возобновляемых материалов, и он обладает хорошей способностью к биологическому разложению.

Известно, что ряд углеводородов, особенно низкомолекулярные углеводороды с 1-6 атомами углерода, образуют гидраты. Гидраты могут образовываться вместе с водой, присутствующей в системе, в различных условиях, особенно при сочетании пониженной температуры и повышенного давления. В нефтегазовой отрасли такие условия часто преобладают в оборудовании, обрабатывающем пластовые текучие среды и газы. Обычно газовые гидраты представляют собой твердые вещества, которые практически не растворяются в самой текучей среде. Любые твердые вещества, включая гидраты, присутствующие в пластной текучей среде или в текучей среде природного газа, представляют собой проблему для добычи, обработки и транспортировки этих текучих сред. Твердые гидраты могут вызывать засорение и/или закупорку трубопроводов, перекачивающих линий и других трубопроводов, клапанов и/или предохранительных устройств и/или другого оборудования. Это может привести к остановке, потере добычи нефти, повреждению трубопровода, риску взрыва или непреднамеренному выбросу углеводородов в окружающую среду на суше или в море. Как следствие, это представляет опасность для полевых работников и населения. Ущерб в результате блокировки может быть очень дорогостоящим с точки зрения ремонта оборудования, а также из-за производственных потерь и, наконец, из-за воздействия на окружающую среду. Соответственно, газовые гидраты представляют значительный интерес, а также вызывают озабоченность во многих отраслях промышленности, особенно в нефтяной и газовой

промышленности.

Газовые гидраты являются клатратами и также называются соединениями включения.

Клатраты представляют собой клетко-подобные структуры, образованные молекулой-хозяином и молекулой-гостем. Газовый гидрат обычно состоит из кристаллов, образованных молекулами-хозяевами воды, окружающими гостевые молекулы углеводородов. Более мелкие и низкокипящие углеводородные молекулы, особенно углеводороды от C1 (метана) до C4 и их смеси, являются особенно проблематичными, поскольку их гидратные или клатратные кристаллы легко образуются. Например, этан может образовывать гидраты при температуре до 4°C и давлении около 1 МПа. Если давление составляет около 3 МПа, гидраты этана могут образовываться и при столь высокой температуре, как 14°C. Известно, что даже некоторые неуглеводороды, такие как диоксид углерода, азот и сероводород, при определенных условиях образуют гидраты. Таким образом, при наличии соответствующих условий гидраты могут легко образоваться, например, при транспортировке нефти и газа по трубопроводам.

Современные нефтегазовые технологии работают во все более жестких условиях. Например, во время буровых работ, а также при извлечении и добыче нефти высокая скорость откачки, высокое давление в трубопроводах, большая длина трубопроводов и низкая температура нефти и газа, протекающих по этим трубопроводам применяются, например, в подводной работе. Эти факторы увеличивают частоту образования газовых гидратов.

Существует два основных метода преодоления или контроля проблем, связанных с газовыми гидратами, а именно термодинамический и кинетический. Для термодинамического подхода сообщалось о ряде методов, включая удаление воды, повышение температуры, снижение давления, добавление «антифриза» в жидкость и/или их комбинацию (эти методы известны в индустрии как термодинамические ингибиторы гидратообразования и сокращенно ТИ). Кинетический подход обычно пытается подавить и/или замедлить первоначальное зародышеобразование кристаллов гидрата газа и/или дальнейший рост этих кристаллов (этот метод известен в индустрии как кинетический ингибитор гидратообразования и сокращенно КИ). Термодинамические и кинетические методы контроля гидратов могут использоваться вместе.

Количество химического вещества, необходимое для предотвращения закупорки, варьируется в широких пределах в зависимости от типа применяемого ингибитора. Термодинамические ингибиторы гидратообразования представляют собой вещества, которые могут снижать температуру образования гидратов при данном давлении и

содержании воды. Наиболее часто используемые классы ТНІ являются спиртами, такими как, например, метанол и этанол, и гликолями, как, например, этиленгликоль, диэтиленгликоль и глицерин. Обычно они используются в очень высоких концентрациях (часто их дозируют в количестве до 50 мас.% от содержания воды, причем этиленгликоль часто используется в количествах, равных массе воды, присутствующей в системе). Таким образом, с обеспечением, транспортировкой и хранением больших количеств этих растворителей связаны значительные затраты. Использование кинетических ингибиторов гидратообразования является более рентабельной альтернативой, поскольку для них обычно требуются дозировки менее, чем примерно 2 мас.% от содержания воды, для ингибирования зародышеобразования и/или роста газовых гидратов. Кинетические ингибиторы гидратообразования часто также называют ингибиторами гидратов низкой дозировки (сокращенно LDHI).

Помимо кинетических ингибиторов гидратообразования (КНИ) существует второй общий тип LDHI, так называемые антиагломеранты (сокращенно АА). В то время как КНИ работают, задерживая рост кристаллов газовых гидратов, и могут выступать как «анти-нуклеаторы», АА позволяют гидратам образовываться, но не позволяют им агломерироваться и впоследствии скапливаться в более крупные агрегаты, способные вызывать закупорку. Часто АА препятствуют прилипанию образовавшихся более мелких кристаллов гидрата газа к стенке трубы.

Кинетические усилия по контролю гидратов включали использование различных химических веществ в качестве ингибиторов. Как правило, КНИ представляют собой полимеры с низкой молекулярной массой, которые адсорбируются на гранях кристаллов газовых гидратов и вмешиваются в процессы зарождения и роста кристаллов газовых гидратов. Например, полимеры с лактамными кольцами (происходящие, например, от винилкапролактама) использовались для контроля клатратных гидратов в системах текучих сред. Аналогичным образом, ониевые соединения, содержащие по крайней мере четыре углеродных заместителя, используются для предотвращения закупорки трубопроводов газовыми гидратами. К сожалению, при использовании КНИ было обнаружено несколько ограничений, таких как пределы переохлаждения, проблемы растворимости, основанные на температуре и содержании соли в воде, а также химическая несовместимость с обрабатываемой системой.

Антиагломеранты обычно представляют собой поверхностно-активные молекулы (амфифилы). Не желая связывать себя этой теорией, авторы предположили, что когда начинают формироваться небольшие кристаллы газового гидрата, АА присоединяются к ним посредством своей полярной головной группы. Это делает поверхность гидрофобной,

что способствует капиллярному притяжению между кристаллами и водой и способствует диспергированию кристаллов в жидкой углеводородной фазе. Это приводит к относительно стабильной и транспортируемой суспензии гидратов в жидкой углеводородной фазе, которая может поступать в технологический комплекс. АА обычно добавляют с дозировками от менее 0,5 мас.% до 2,0 мас.%. % в расчете на водную фазу.

Помимо некоторых полимерных веществ и особенно азотсодержащих полимеров, было описано, что многие различные мономерные вещества также действуют как антиагломераты. Было доказано, что химический состав четвертичных аминов особенно эффективен в качестве антиагломерата для контроля гидратов. Наилучшей эффективностью в качестве АА обладают четвертичные аммониевые поверхностно-активные вещества, в которых головная группа аммония имеет две или три бутильные или пентильные группы, присоединенные к четвертичному азоту.

Было разработано множество подходов к оптимизации характеристик антиагломератов путем модификации амфифильных свойств антиагломератов в отношении структуры гидрофильных и липофильных групп и их баланса.

GB 2349889 раскрывает способ ингибирования образования, агломерации и закупоривания газовых гидратов в текучей среде, содержащей гидратообразующие компоненты, путем добавления к гидратообразующим текучим средам добавки, содержащей одно или несколько амидных соединений с молекулярной массой менее, чем 1000.

WO 2013/089802 раскрывает использование поверхностно-активных веществ бета-аминоамидов в качестве антиагломератов для уменьшения или ингибирования образования газовых гидратов. Добавки могут быть получены путем нуклеофильного присоединения диалкиламина к акриловой кислоте и последующего амидирования карбоксильной группы жирным амином.

WO 2012/102916 раскрывает соли третичных аминов и их использование в качестве ингибиторов газовых гидратов при добыче и транспортировке нефти и газа. Эти соли третичных аминов очень хорошо отделяются от эмульсии, экономичны и имеют пониженную токсичность.

WO 2016/069987 раскрывает ингибиторы гидратов в низких дозах, которые могут ингибировать образование агломератов гидратов и/или пробок. Ингибиторы гидратов могут быть катионными аммониевыми поверхностно-активными веществами, имеющими ионизируемый вторичный амин.

US 2004/163306 раскрывает сложные алкиловые эфиры четвертичного триалкиламмония и алкиламиды четвертичного триалкиламмония, необязательно

содержащие четвертичные триалкиламмонийалкилимиды дикарбоновых кислот для ингибирования зародышеобразования, роста и/или агломерации газовых гидратов. Этот ингибитор добавляют к многофазной смеси, которая состоит из воды, газа и в некоторых случаях конденсата и имеет тенденцию к образованию гидратов, или к буровому раствору, который имеет тенденцию к образованию гидратов газа. Помимо отличной эффективности в качестве ингибиторов газовых гидратов, они, как утверждается, обладают хорошей биоразлагаемостью. Однако примеры ограничиваются диалкиламиноалкиловыми сложными эфирами алкенилянтарного ангидрида, соответственно, простых эфиров дикарбоновых кислот.

WO 2005/042675 раскрывает способ и амидную композицию, используемую в нем для ингибирования, замедления, смягчения, уменьшения, контроля и/или задержки образования газовых гидратов или агломератов газовых гидратов. Это раскрытие охватывает амиды, полученные реакцией N,N-диалкиламиноалкиламина со сложным эфиром или глицеридом, например растительным маслом или талловым маслом, и последующей реакцией с реагентом, выбранным из алкилгалогенида, пероксида водорода и кислоты.

WO 2017/223306 раскрывает состав противоагломерирующей добавки, включающий продукт реакции (i) реагента дикарбоновой кислоты и (ii) азотсодержащего соединения, имеющего атом кислорода или азота, способного конденсироваться с указанной гидрокарбилзамещенной дикарбоновой кислотой, и дополнительно имеющего по меньшей мере одну кватернизуемую аминогруппу и (iii) кватернизирующего агента для кватернизации этого азотсодержащего соединения.

Однако из-за своего химического состава большинство антиагломерантов токсичны, и лишь некоторые из них биоразлагаемы. Многие из известных антиагломерантов демонстрируют высокий потенциал в отношении биоаккумуляции. Из-за их поверхностной активности качество воды и разделение текучих сред при применении четвертичных аммониевых поверхностно-активных веществ становятся техническими проблемами промышленного масштаба, что препятствуют их широкому применению для замены традиционных методов на основе ТНІ. Таким образом, желательно найти новые ингибиторы гидратов газа, которые давали сопоставимые или даже улучшенные результаты по сравнению с известными ингибиторами гидратов газа. Улучшенные АА должны снижать склонность гидратов к агломерации в условиях, при которых может образовываться данный гидрат. Они должны предотвращать агломерацию газовых гидратов в области по меньшей мере на 10°C, а предпочтительно на 15°C ниже термодинамической температуры образования гидратов, т.е. они должны допускать

переохлаждение на 10°C, предпочтительно на 15°C и более. Кроме того, они должны сохранять эффективность в течение длительных периодов остановки (от нескольких дней до недель или даже месяцев) при дозировках примерно 0,5 - 3,0 мас. %.

Кроме того, КНИ и даже LDHI представляют собой относительно дорогие химические вещества. Соответственно, существует постоянная потребность в более эффективных LDHI, которые требовали бы более низких дозировок с сохранением эффективности ингибирования гидратов и/или допускающих более сильное переохлаждение. Аналогичным образом, есть стремление к новым путям синтеза ингибиторов газовых гидратов, имеющим улучшенную экономику, а также улучшенный экологический след. При этом, желательно использовать больше высокую долю возобновляемого сырья.

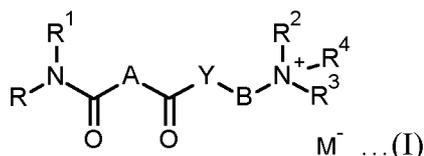
Дополнительным техническим ограничением большинства антиагломератов является то, что им требуется углеводородная фаза (например, нефть или газовый конденсат) для диспергирования кристаллов газового гидрата. Таким образом, их применение часто ограничивается системами текучих сред, склонными к образованию гидратов, с содержанием нефти по меньшей мере 50 об. % и предпочтительно по меньшей мере 60 об. %, и с соответствующей или более низкой обводненностью. В общем, обводненность должна быть ниже 80 об. %, и особенно в случае рассола с низкой соленостью, она должна быть ниже 60 об. % и предпочтительно менее 50 об. % обрабатываемой текучей среды, поскольку в противном случае кристаллы не могут быть диспергированы и/или суспензия может стать слишком вязкой для транспортировки.

Соответственно, имеется постоянная потребность в композициях и способах, которые эффективно предотвращают агломерацию газовых гидратов, особенно в процессах транспортировки и обработки нефти и газа. В частности, существует потребность в антиагломератах, которые требуют более низких дозировок для поддержания эффективного ингибирования гидратов. Эта потребность особенно важна для обработки текучих сред с более высокой обводненностью, особенно более 50 об. %. Кроме того, синтез ингибиторов газовых гидратов должен иметь благоприятный экологический след и должен быть основан на использовании большой доли возобновляемого сырья. Все еще неудовлетворительная биоразлагаемость известных АК требует улучшения.

Неожиданно было обнаружено, что соли N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамидов дикарбоновых кислот очень эффективно предотвращают агломерацию газовых гидратов даже при очень низких дозировках. Эти соли также имеют преимущества при повышенной обводненности. Кроме того, образование и/или

агломерация кристаллов гидрата задерживается на значительный период времени и, следовательно, предотвращается возникновение проблем во время периодов остановки. Соли N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамидов дикарбоновых кислот согласно изобретению могут быть получены из возобновляемых материалов; они могут быть получены с очень небольшим количеством побочных продуктов или даже без таковых (кроме воды). Кроме того, они обладают очень хорошим профилем биоразлагаемости.

Соответственно, в первом аспекте изобретения предлагается ингибитор газовых гидратов, содержащий соль N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты, представленную формулой (I)



где

R представляет собой алкильную или алкенильную группу, содержащую от 8 до 22 атомов углерода,

R¹ представляет собой водород, C₁-C₂₂ алкильную группу или C₃-C₂₂ алкенильную группу,

R² и R³, каждый независимо, представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или вместе образуют необязательно замещенное кольцо, содержащее от 5 до 10 атомов в кольце, где кольцо может нести до 3 заместителей,

R⁴ представляет собой водород,

A представляет собой необязательно замещенную углеводородную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода,

B представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 2 до 6 атомов углерода,

Y представляет собой NR⁵,

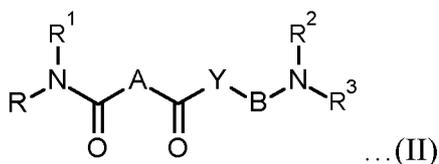
R⁵ представляет собой водород, C₁-C₂₂ алкильную группу или C₃-C₂₂ алкенильную группу, и

M представляет собой анион.

Во втором аспекте изобретения предлагается способ получения соединения формулы (I), где способ включает:

i) конденсацию дикарбоновой кислоты с жирным амином с образованием предпочтительно циклического промежуточного имида,

ii) осуществление реакции раскрытия цикла предпочтительно циклического промежуточного имида с N,N-диалкиламиноалкиламином с образованием N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты формулы (II),



в которой

R представляет собой алкильную или алкенильную группу, содержащую от 8 до 22 атомов углерода,

R¹ представляет собой водород, C₁-C₂₂ алкильную группу или C₃-C₂₂ алкенильную группу,

R² и R³, каждый независимо, представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или вместе образуют необязательно замещенное кольцо, содержащее от 5 до 10 атомов в кольце, где кольцо может нести до 3 заместителей,

A представляет собой необязательно замещенную углеводородную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода,

B представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 2 до 6 атомов углерода,

Y представляет собой NR⁵, а

R⁵ представляет собой водород, C₁-C₂₂ алкильную группу или C₃-C₂₂ алкенильную группу, и

iii) реакцию N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты (II) с кислотой с образованием соли N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты формулы (I).

В третьем аспекте изобретения описано применение соли N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты формулы (I) в соответствии с первым аспектом изобретения в качестве анти-агломерата для газовых гидратов.

В четвертом аспекте изобретения представлен способ ингибирования агломерации газовых гидратов, который включает добавление соли N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты формулы (I) согласно к первому аспекту изобретения к текучей среде, содержащей газ и воду.

В пятом аспекте изобретения описана текучая среда, содержащая газ, воду и нефть, и соль N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты формулы (I) в соответствии с первым аспектом изобретения.

В контексте данного изобретения термины гидрат, гидрат углеводорода, газовый гидрат и клатрат все относятся к твердым гидратам углеводородов с низкой молекулярной массой и воды и используются как синонимы.

Соединения формул I и II представляют собой кислоту и сопряженное основание и образуют кислотно-основное равновесие. Следовательно, в предпочтительном варианте

осуществления настоящего изобретения ингибитор газовых гидратов включает как соль N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты, представленную формулой (I), так и N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамид дикарбоновой кислоты формулы (II). В солях N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты (I) присутствует R⁴. В N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамидах дикарбоновых кислот формулы (II) R⁴ отсутствует.

N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамиды дикарбоновых кислот формулы (II) могут быть получены конденсацией дикарбоновой кислоты с жирным амином с получением промежуточного амида и/или имида с последующей реакцией промежуточного амида и/или имида с N,N-диалкиламиноалкиламином. Соли формулы (I) могут быть синтезированы из N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты (II) реакцией с кислотой.

Дикарбоновые кислоты

В предпочтительном варианте осуществления A представляет собой связующий элемент в дикарбоновой кислоте формулы (III) или ее производном.



где A представляет собой необязательно замещенную углеводородную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода. Предпочтительно A представляет собой необязательно замещенную углеводородную группу, содержащую от 2 до 12 атомов углерода и особенно предпочтительно от 2 до 6 атомов углерода, например от 1 до 12 атомов углерода, или от 1 до 6 атомов углерода, или от 2 до 22 атомов углерода. Предпочтительными заместителями являются гидроксильные группы. В предпочтительном варианте осуществления A представляет собой углеводородную группу, состоящую только из углерода и водорода, и A не замещена.

В первом предпочтительном варианте осуществления изобретения необязательно замещенная углеводородная группа A представляет собой необязательно замещенную алифатическую группу. Предпочтительные алифатические группы содержат от 1 до 10 и, особенно предпочтительно, от 2 до 6 атомов углерода, например от 1 до 6 атомов углерода или от 2 до 10 атомов углерода. Алифатическая группа A может быть линейной или разветвленной. Предпочтительно необязательно замещенная алифатическая группа A является линейной. Предпочтительные алифатические группы A, содержащие два или более атомов углерода, могут быть насыщенными или ненасыщенными. Предпочтительно они насыщенные. Заместители, если они есть, могут быть связаны с любым из атомов углерода алифатической группы A, но предпочтительно на один атом углерода приходится только с один заместитель.

В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения необязательно замещенная углеводородная группа А представляет собой необязательно замещенную ароматическую группу, имеющую от 6 до 22 атомов углерода, предпочтительно от 6 до 12 атомов углерода. Ароматическая углеводородная группа А может быть замещена одним или несколькими алкильными остатками, предпочтительными алкильными остатками, имеющими от 1 до 4 атомов углерода. Примерами подходящих алкильных заместителей являются метильная, этильная, пропильная и бутильная группы. Число атомов углерода таких алкильных остатков входит в общее число атомов углерода структурного элемента А.

Примеры предпочтительных дикарбоновых кислот согласно формуле (III) в качестве сырья для синтеза N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамидов дикарбоновых кислот (II) и их солей (I) представляют собой щавелевую кислоту, малоновую кислоту, янтарную кислоту, глутаровую кислоту, адипиновую кислоту, пимелиновую кислоту, яблочную кислоту, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту, тартроновую кислоту, винную кислоту, азелаиновую кислоту, себациновую кислоту, 1,10-декандиовую кислоту, тетрагидрофталевою кислоту, фталевую кислоту, изофталевою кислоту и терефталевою кислоту.

Помимо дикарбоновых кислот, описанных выше, их реакционноспособные производные аналогичным образом подходят для синтеза N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамидов дикарбоновых кислот (II) и их солей (I); иногда они даже имеют определенные преимущества. Предпочтительными реакционноспособными производными дикарбоновой кислоты согласно формуле (III) являются ангидриды дикарбоновых кислот, галогениды дикарбоновых кислот и сложные эфиры дикарбоновых кислот с низшими спиртами, имеющими от 1 до 4 атомов углерода, например метанолом, этанолом, пропанолом, изопропанолом, бутанолом, изобутанолом, и трет-бутанолом. Особенно предпочтительными реакционноспособными производными являются ангидриды и сложные диэфиры. Примерами особенно подходящих производных дикарбоновых кислот являются малеиновый ангидрид, янтарный ангидрид и фталевый ангидрид.

Жирный амин

Предпочтительно в формулах (I) и (II) структурный элемент $-NRR^1$ является результатом реакции первичного или вторичного жирного амина $HNRR^1$, где R и R^1 имеют значения, указанные выше, с дикарбоновой кислотой (III) или ее производным.

В предпочтительном варианте R представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую от 10 до 18 атомов углерода, особенно предпочтительно от 12 до 14

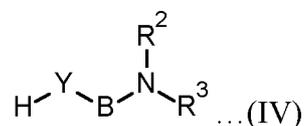
атомов углерода, например от 10 до 22, или от 10 до 14 атомов углерода, или от 8 до 18 атомов углерода, или от 8 до 14 атомов углерода, или от 12 до 22 атомов углерода, или от 12 до 18 атомов углерода. Особенно предпочтительной является смесь, состоящая по существу из C₁₂- и C₁₄-алкильных, соответственно, алкенильных остатков. Здесь по существу означает, что предпочтительно по меньшей мере 70 мол.%, более предпочтительно по меньшей мере 85 мол.% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 90 мол.% алкильных и/или алкенильных остатков имеют от 12 до 14 атомов углерода. Предпочтительные алкильные остатки R могут быть линейными или разветвленными. Более предпочтительно они линейные. Предпочтительные алкенильные радикалы могут иметь одну или несколько двойных связей C=C, например одну или две двойные связи.

В предпочтительном варианте R¹ представляет собой водород или алкильную группу с 1-6 атомами углерода, например метильную или этильную группу или алкенильную группу с 3-6 атомами углерода. Особенно предпочтительно R¹ представляет собой водород.

Примерами предпочтительных аминов являются октиламин, нониламин, дециламин, ундециламин, додециламин, тридециламин, тетрадециламин, пентадециламин, гексадециламин, октадециламин, бегениламин, олеиламин, N-метил-октиламин, N-метилдодециламин, N-метил-тетрадециламин и их смеси. Предпочтительные смеси аминов NRR¹ основаны на возобновляемых материалах, например на пальмовом амине, кокосовом амине, соевом амине, рапсовом амине и талловом амине. Особенно предпочтительны первичные амины (где R¹ представляет собой водород) и их смеси.

N,N-диалкиламиноалкиленамин

Предпочтительно в формулах (I) и (II) структурный элемент -Y-B-NR²R³ происходит от N,N-диалкиламиноалкиленамина, имеющего структуру (IV)



в которой

R² и R³, каждый независимо, представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или вместе образуют необязательно замещенное кольцо, содержащее от 5 до 10 атомов в кольце, где кольцо может нести до 3 заместителей,

B представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 2 до 6 атомов углерода,

Y представляет собой NR⁵, где R⁵ представляет собой водород, C₁-C₂₂ алкильную группу или C₃-C₂₂ алкенильную группу.

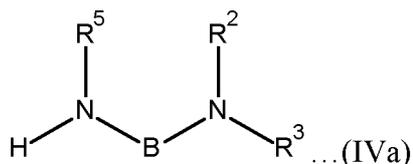
В предпочтительном варианте осуществления каждый из R^2 и R^3 независимо от другого представляет собой алкильную группу, содержащую от 2 до 6 атомов углерода, более предпочтительно имеющую от 3 до 5 атомов углерода и особенно предпочтительно имеющую 3 или 4 атома углерода, например содержащую от 1 до 6 атомов углерода, или имеющую от 1 до 5 атомов углерода, или имеющую от 1 до 4 атомов углерода, или имеющую от 2 до 10 атомов углерода, или имеющую от 2 до 5 атомов углерода, или имеющую от 2 до 4 атомов углерода, или имеющую от 3 до 10 атомов углерода, или имеющую от 3 до 6 атомов углерода. Примерами предпочтительных алкильных остатков являются метил, этил, пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, различные изомеры пентила, гексила, гептила, октила, нонила и децила и их смеси. Особенно предпочтительны линейные алкильные остатки. R^2 и R^3 могут быть разными или могут быть одинаковыми. В предпочтительном варианте осуществления R^2 и R^3 имеют 4 атома углерода. В другом предпочтительном варианте осуществления R^2 и R^3 представляют собой линейные алкильные остатки. В наиболее предпочтительном варианте осуществления оба R^2 и R^3 представляют собой линейные C_4 -алкильные остатки.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления R^2 и R^3 вместе образуют кольцо, содержащее от 5 до 8, а особенно предпочтительно от 5 до 6 атомов в кольце, включая атом азота, несущий остатки R^2 и R^3 . Предпочтительно дополнительные кольцевые атомы представляют собой атомы углерода. В еще одном предпочтительном варианте осуществления кольцо содержит, помимо атомов углерода, один или два кольцевых атома, выбранных из N, O и S. Примерами предпочтительных циклических структур являются 1-пиперидил, пирролидин-1-ил, пиперазин-1-ил и морфолинильные остатки. Кольцо, образованное R^2 и R^3 , может быть замещено одним, двумя или тремя заместителями. В предпочтительном варианте кольцо содержит один заместитель. Предпочтительными заместителями являются алкильные остатки, содержащие от 1 до 4 атомов углерода, например метильная, этильная, н-пропильная, изопропильная, н-бутильная, изобутильная и трет-бутильная группы. Заместитель может быть связан с атомом углерода. Предпочтительно он связан с атомом азота, если он присутствует.

Предпочтительно В представляет собой алкиленовую группу, имеющую 2, 3 или 4 атома углерода. Особенно предпочтительным В является этиленовая или пропиленовая группа. Когда В имеет 3 или более атомов углерода, он может быть линейным или разветвленным. В более предпочтительном воплощении В представляет собой этиленовую группу, имеющую формулу $-CH_2-CH_2-$, и в особенно предпочтительном воплощении В представляет собой пропиленовую группу, имеющую формулу $-CH_2-CH_2-CH_2-$.

Y представляет собой группу формулы NR^5 , где R^5 предпочтительно представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода, например метильную, этильную, пропильную, изопропильную, бутильную, изобутильную или трет-бутильную группу. Особенно предпочтительно R^5 представляет собой водород.

В предпочтительном варианте осуществления B и Y являются составляющими N,N-диалкиламиноалкиленамина согласно формуле (IVa), являющегося одним из исходных материалов, используемых для синтеза N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты (I),



в которой

B, R^2 , R^3 и R^5 имеют значения, указанные выше.

Примерами предпочтительных N,N-диалкиламиноалкиленаминов согласно формуле (IV) являются N,N-диметиламиноэтиламин, N,N-диметиламинопропиламин, N,N-диметиламинобутиламин, N,N-диэтиламиноэтиламин, N,N-диэтиламинопропиламин, N,N-дипропиламиноэтиламин, N,N-дипропиламинопропиламин, N,N-дибутиламиноэтиламин, N,N-дибутиламинопропиламин, N,N-диметиламино-2-гидроксипропиламин, N-(3-аминопропил)-пирролидин, N-(3-аминопропил)пиперидин, 1-(3-аминопропил)-пиперазин и 1-(3-аминопропил)-4-метилпиперазин. Получение N,N-диалкиламиноалкиленаминов описано, например, в Journal of the American Chemical Society 1944, 66(5), 725-731.

Кислота

Предпочтительно M представляет собой анион, выбранный из сульфата, сульфида, карбоната, бикарбоната, нитрата, галогенидов и карбоксилатов. Примерами подходящих галогенидов являются фторид, хлорид и йодид. Особенно предпочтительными анионами являются карбоксилаты, полученные из карбоновых кислот. Предпочтительные карбоновые кислоты имеют формулу (V),



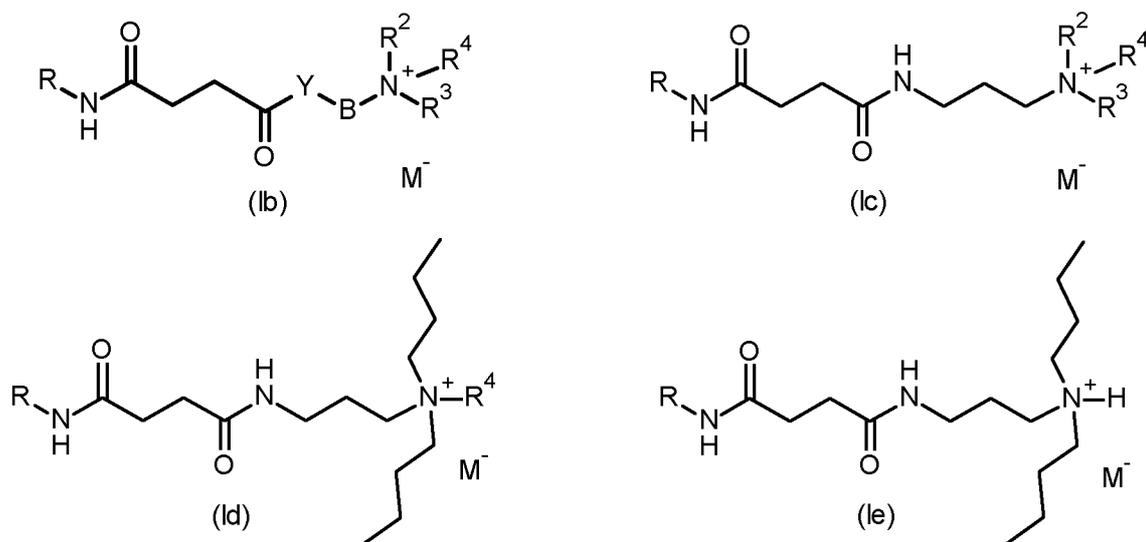
где R^7 представляет собой водород или необязательно замещенный углеводородный остаток, имеющий от 1 до 22 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 12 атомов углерода и особенно предпочтительно от 3 до 6 атомов углерода, например от 1 до 12 атомов углерода или от 1 до 6 атомов углерода, или от 2 до 22 атомов углерода, или от 2 до 6 атомов углерода, или от 3 до 22 атомов углерода, или от 3 до 12 атомов углерода.

В предпочтительных карбоновых кислотах формулы (V) необязательно

замещенный углеводородный остаток R^7 представляет собой алкильный или алкенильный остаток. Алкильный или алкенильный остаток может быть линейным или, при наличии трех или более атомов углерода, может быть разветвленным. Предпочтительные алкенильные остатки R^7 имеют одну или несколько, например одну, две или три двойных связи. Предпочтительными заместителями являются гидроксигруппы, группы карбоновых кислот и аминогруппы. В предпочтительном воплощении углеводородный остаток R^7 не содержит гетероатомов. Предпочтительные карбоновые кислоты включают натуральные и синтетические жирные кислоты. Особенно предпочтительны карбоновые кислоты на основе возобновляемого сырья. Такие жирные кислоты могут быть получены, например, путем омыления встречающихся в природе масел и жиров и, необязательно, дальнейшей дериватизации.

Примерами предпочтительных карбоновых кислот R^7 -COOH (V) являются муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, масляная кислота, пивалиновая кислота, гексановая кислота, октановая кислота, 2-этилгексановая кислота, декановая кислота, неodeкановая кислота, ундекановая кислота, неoундекановая кислота, неoдодекановая кислота, додекановая кислота, тетрадекановая кислота, гексадекановая кислота, октадекановая кислота, акриловая кислота, метакриловая кислота и их смеси. Смеси карбоновых кислот могут содержать кислоты с разной длиной цепи, с разной степенью ненасыщенности и/или разной степенью разветвления. Особенно предпочтительными являются смеси жирных кислот на основе натуральных жиров и масел, таких как, например, кокосовая жирная кислота, жирная кислота семян рапса, соевая жирная кислота, пальмовая жирная кислота, пальмоядровая жирная кислота, талловая жирная кислота и жирная кислота таллового масла. Эти смеси жирных кислот могут быть использованы как таковые или после гидрирования или, соответственно, частичного гидрирования. В особенно предпочтительном воплощении R^7 представляет собой насыщенный C_1 - C_4 алкильный остаток. В другом особенно предпочтительном воплощении R^7 представляет собой ненасыщенный алкенильный остаток C_2 - C_6 . Примерами особенно предпочтительных карбоновых кислот являются акриловая кислота, метакриловая кислота, уксусная кислота, пропановая кислота, бутановая кислота, октановая кислота, додекановая кислота, тетрадекановая кислота и жирная кислота кокосового ореха.

Примеры химических структур особенно предпочтительных солей N-алкил-N'- (N'', N''') -диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты в соответствии с формулой (I) представлены в следующих формулах (Ib) - (If):



где

R, Y, B, R², R³, R⁴ и M⁻ имеют значения, указанные выше.

В предпочтительном варианте осуществления большая часть исходной дикарбоновой кислоты, жирного амина и/или карбоновой кислоты выбрана из возобновляемых материалов. В особенно предпочтительном воплощении вся или по меньшей мере по существу вся исходная дикарбоновая кислота, жирный амин и/или карбоновая кислота выбраны из возобновляемых материалов. Соответственно, ингибиторы гидратов согласно изобретению считаются возобновляемыми.

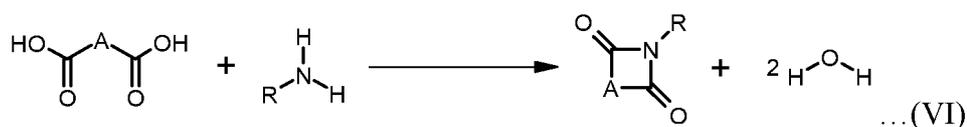
Исходя из дикарбоновых кислот, N,N-диалкиламиноалкиленамины и жирные амины позволяют получать N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамиды дикарбоновых кислот и их соли согласно изобретению всего за три реакционные стадии. В предпочтительном воплощении получение ингибиторов гидратов (I) протекает без образования побочных продуктов (кроме воды).

Соединения согласно изобретению могут быть получены взаимодействием N,N-дизамещенного алкилендиамина с дикарбоновой кислотой (или ее реакционноспособным производным) с получением соответствующих моно- и/или дикарбоксамидов, и/или циклических дикарбоксимидов, в зависимости от молярного соотношения реагентов. В предпочтительном варианте осуществления N,N-дизамещенный алкилендиамин и дикарбоновая кислота (соответственно, ее реакционноспособное производное) реагируют в по существу эквимольных количествах с образованием преимущественно циклического дикарбоксимида. По существу эквимольные количества включают молярные отношения реагентов от 1,5:1 до 1:1,5, предпочтительно от 1,2:1 до 1:1,2 и особенно от 1:1,05 до 1,05:1. Затем монокарбоксамиды и/или циклические дикарбоксимиды реагируют с жирным амином с получением N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты (II).

В этой последовательности реакций дикарбоновая кислота или ее реакционноспособное производное обычно реагирует с N,N-дизамещенным алкилендиамином при температуре от 100 до 240°C, предпочтительно при температуре от 120 до 200°C, например от 100 до 200°C или от 120 до 240°C. В предпочтительном варианте осуществления конденсация до соответствующих моно- или дикарбоксимидов, в некоторых случаях до циклических дикарбоксимидов, с удалением реакционной воды или спирта является полной. За степенью реакции можно следить, определяя кислотное число, число гидролиза и/или определяя основания и/или азот амида. Затем реакция раскрытия цикла промежуточного циклического имида с жирным амином может быть проведена путем нагревания реакционной смеси до температуры от 50°C до 150°C в течение от 1 минуты до 20 часов, например в течение 0,5 до 5 часов с образованием N-аминоалкил-N'-(N'',N''-диалкиламино)диамида дикарбоновой кислоты формулы (II).

В предпочтительном варианте осуществления N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты согласно формуле (II) получают ступенчатыми химическими реакциями, как показано ниже:

На первой стадии дикарбоновую кислоту конденсируют с жирным амином с образованием промежуточного циклического имида, представленного формулой (VI),

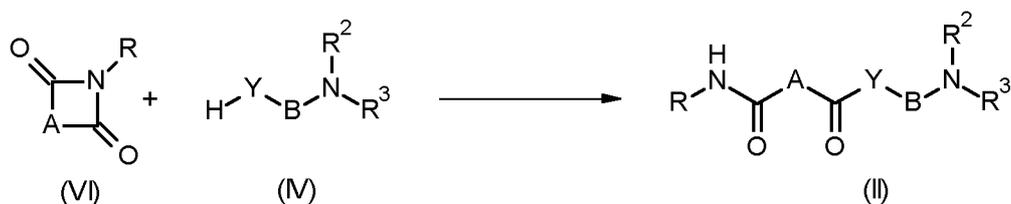


в которой

A и R имеют значения, указанные выше.

В предпочтительном воплощении жирный амин и дикарбоновая кислота (или ее реакционноспособное производное) взаимодействуют в, по существу, эквимольных количествах с образованием преимущественно циклического дикарбоксимида формулы (VI). По существу эквимольные количества включают молярные отношения реагентов от 1,5:1 до 1:1,5, предпочтительно от 1,2:1 до 1:1,2 и особенно от 1:1,05 до 1,05:1. Предпочтительно реакцию проводят при температурах от 100 до 240°C, особенно от 120 до 200°C, например от 100 до 200°C или от 120 до 240°C. Реакцию имидирования подходящим образом проводят путем нагревания смеси в течение периода от 2 до 20 часов. Давление предпочтительно составляет от 0,001 до 1,2 бар, более предпочтительно от 0,01 до 1,0 бар. Часто оказывается полезным пониженное давление от 5 до 200 мбар.

На следующей после этого второй стадии реакции промежуточное соединение циклического имида (VI) реагирует с N,N-дизамещенным алкилендиамином формулы (IV) с образованием N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты, согласно формуле (II).



в которой

A, B, Y, R, R² и R³ имеют значения, указанные выше.

Реакция раскрытия кольца промежуточного циклического имида (VI) с N,N'-дизамещенным алкилендиамином может быть осуществлена путем нагревания реакционной смеси до температуры от 50°C до 150°C в течение от 1 мин до 20 часов, например в течении 0,5-5 часов с образованием N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты формулы (II).

На второй стадии реакции обоих путей реакции предпочтение отдается использованию избытка амина (жирный амин, соответственно, N,N'-диалкиламиноалкиленамин) по отношению к промежуточному циклическому имиду (VI) и последующему удалению избытка амина перегонкой.

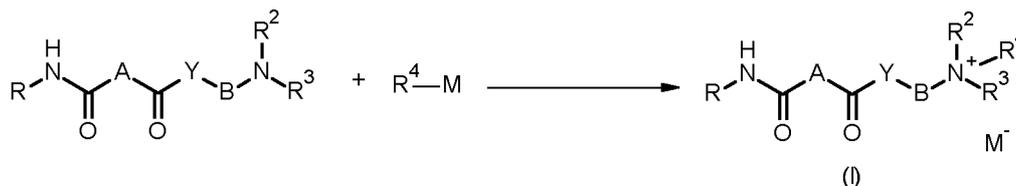
Если исходить из сложных эфиров дикарбоновой кислоты в качестве реакционноспособного производного дикарбоновой кислоты (III), спирт, высвобождающийся во время реакции, предпочтительно удаляют перегонкой. Если исходить из ангидридов дикарбоновых кислот, реакция может включать промежуточную этерификацию низшим спиртом с последующим аминолизом сложного эфира. Подходящими спиртами являются, например, этанол, пропанол, изопропанол или 2-этилгексанол. Особое предпочтение отдается 2-этилгексанолу.

При получении несимметричных диамидов (II) некоторые из промежуточных циклических дикарбоксимидов (VI), а также соответствующие дикарбоксидиамины могут оставаться в продукте и образовывать часть композиции ингибитора газовых гидратов.

Реакции амидирования на первой и второй стадиях можно ускорить добавлением кислотных катализаторов, имеющих рКа 5 или менее. Предпочтительны кислоты Бренстеда и Льюиса. Примерами подходящих катализаторов являются минеральные кислоты, такие как серная кислота, метансульфоновая кислота, п-толуолсульфоновая кислота, додецилбензолсульфоновая кислота, гипофосфористая кислота, фосфористая кислота, лимонная кислота и BF₃. Особое предпочтение отдается алкилоловянными кислотам. Обычно используют от 0,001 до 0,5 мас.% и предпочтительно от 0,005 до 0,15 мас.% катализатора по отношению к массе дикарбоновой кислоты и амина.

На третьей стадии N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты (II) реагирует с кислотой с образованием соли N-алкил-N'-(N'',N''-

диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты согласно формуле (I).



в которой

A, B, Y, R, R₂, R₃, R₄ и M имеют значения, указанные выше.

Предпочтительно образование соли N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты (II) с кислотой формулы (V) осуществляется путем смешивания N-алкила-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты (II) с кислотой с получением соответствующей соли N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты (I).

Предпочтительно образование соли происходит при температурах от окружающей среды до 100°C и более предпочтительно при температурах от 30 до 60°C, например от 30 до 100°C или от окружающей среды до 60°C. Предпочтительно кислоту добавляют к N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамиду дикарбоновой кислоты (II) таким образом, чтобы температура не превышала 100°C и более предпочтительно не 70°C.

Предпочтительно кислота и N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамид дикарбоновой кислоты (II) взаимодействуют в молярном соотношении от 1:10 до 2:1, более предпочтительно от 1:8 до 1,5:1 и особенно предпочтительно от 1:2 до 1:1, например от 1:10 до 1,5:1, или от 1:10 до 1:1, или от 1:8 до 2:1, или от 1:8 до 1:1, или от 1:2 до 2:1, или от 1:2 до 1,5:1. В конкретном варианте осуществления кислота и N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамид дикарбоновой кислоты (II) взаимодействуют в эквимольных количествах. Приведенные молярные отношения относятся к количеству групп карбоновой кислоты по отношению к аминогруппам.

Полученная таким образом соль N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты (I) может быть очищена любыми способами, известными специалистам в данной области, например фильтрацией, дистилляцией или перекристаллизацией. Однако оказалось, что в большинстве случаев неочищенный продукт реакции пригоден для прямого применения.

Последовательность реакций может быть осуществлена без растворителя. Однако во многих случаях оказалось полезным проводить реакцию или по меньшей мере одну или несколько стадий реакции в присутствии растворителя. Особенно предпочтительным для реакции дикарбоновых кислот является присутствие растворителя, когда требуется высокая конверсия и/или низкое кислотное число полученного продукта реакции.

Предпочтительными растворителями для реакции являются органические растворители, которые позволяют азеотропно удалять реакционную воду. В частности, можно использовать ароматические растворители или смеси растворителей или спирты. Особое предпочтение отдается растворителям, имеющим точку кипения по меньшей мере 100°C и предпочтительно от 110 до 200°C при стандартных условиях. Примерами подходящих растворителей являются декан, толуол, ксилол, диэтилбензол, нафталин, тетралин, декалин и коммерческие смеси растворителей, такие типы как Shellsol®, Exxsol®, Isopar®, Solvesso®, Solvent Naphtha (сольвент-нафта) и/или керосин. В предпочтительном варианте осуществления растворитель содержит по меньшей мере 10 мас.%, предпочтительно от 20 до 100 мас.%, например от 30 до 90 мас.% ароматических компонентов. Марки Shellsol® и Exxsol® доступны от Shell и ExxonMobil соответственно. Затем реакцию проводят при температуре кипения азеотропа.

В предпочтительном варианте осуществления соль N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты (I) используется в сочетании с N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамидом дикарбоновой кислоты (II). Предпочтительно доли обеих частиц (I) и (II) в таких смесях составляют от 100:1 до 1:100, более предпочтительно от 20:1 до 1:20, более предпочтительно от 10:1 до 1:10 и особенно предпочтительно, от 5:1 до 1:2, например от 100:1 до 1:20, или от 100:1 до 1:10, или от 100:1 до 1:2, или от 20:1 до 1:100, или от 20:1 до 1:10, или от 20:1 до 1:2, или от 10:1 до 1:100, или от 10:1 до 1:20, или от 10:1 до 1:2, или от 5:1 до 1:100, или от 5:1 до 1:20, или от 5:1 до 1:10.

Для ингибирования газовых гидратов наиболее эффективным компонентом являются соли N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамидов дикарбоновой кислоты, соответствующие формуле (I). Эти соли обеспечивают улучшенные характеристики агента, препятствующего агломерации газовых гидратов, по сравнению с добавками, соответствующими уровню техники. Однако соли могут быть также получены *in situ* путем введения N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты согласно формуле (II) и карбоновой кислоты (V) по отдельности в жидкость, которую нужно обработать. В альтернативном варианте осуществления в кислых жидкостях присутствующая кислота может служить для превращения N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты (II) в его соль (I). Это применимо для жидкостей с pH ниже 8 и, особенно, с pH 7 или меньше.

Для использования в качестве ингибитора газовых гидратов в соответствии с третьим аспектом изобретения ингибитор газовых гидратов в соответствии с первым аспектом изобретения добавляют в систему, в которой необходимо ингибировать

агломерацию газовых гидратов. Предпочтительно ингибитор гидратов вводят в систему, в которой необходимо ингибирование, в момент и в условиях (p , T), при которых не происходит образования гидратов или их образуется очень мало. Примером точки добавления для операций по добыче нефти является точка в скважине рядом с управляемым с поверхности подводным предохранительным клапаном. Это гарантирует, что во время остановки продукт может диспергироваться по всей площади, где будут встречаться гидраты. Обработка также может происходить на других участках устья скважины, манифольда выкидного трубопровода или самого выкидного трубопровода с учетом плотности закачиваемой жидкости. Если точка впрыска намного выше точки образования гидратов, то ингибитор гидратов может быть смешан с растворителем, имеющим достаточно высокую плотность, чтобы ингибитор опускался в трубопровод и собирался на границе раздела вода/нефть. Более того, обработка также может применяться в трубопроводах или в любом месте системы, где существует возможность образования гидратов.

В предпочтительном варианте осуществления система, в которой необходимо предотвратить образование газовых гидратов, представляет собой нефтяную текучую среду, представляющую собой смесь различных количеств воды/рассола, сырой нефти/конденсата и природного газа. Нефтяная текучая среда может иметь различные уровни солености. Текучая среда может иметь соленость от около 0% до около 25% или от около 10% до около 25% мас/мас (мас/мас) от общего количества растворенных твердых веществ (TDS). Нефтяные текучие среды, в которых применяется ингибитор газовых гидратов согласно первому и второму аспекту изобретения, могут содержаться во многих различных типах устройств, особенно в тех, которые транспортируют водную среду из одного места в другое. В предпочтительном варианте осуществления нефтяная текучая среда содержится в нефте- и газопроводе. В другом предпочтительном варианте осуществления подлежащий обработке нефтяная текучая среда может содержаться на нефтеперерабатывающих заводах, таких как сепарационные сосуды, установки дегидратации, газовые линии и трубопроводы.

Ингибиторы газовых гидратов согласно первому и второму аспектам изобретения обычно используются в количествах от 0,01 до 5,0% по объему (в расчете на объем водной фазы), что соответствует 100-50 000 об. частей на миллион, предпочтительно от 0,02 до 1% по объему. Эти количества относятся и к способу согласно четвертому аспекту.

Ингибиторы газовых гидратов согласно изобретению могут использоваться индивидуально или в составе, содержащем растворитель и/или другие активные вещества.

Это относится также к методу согласно четвертому аспекту.

Для использования в качестве ингибиторов газовых гидратов согласно третьему аспекту изобретения и для способа ингибирования агломерации газовых гидратов согласно четвертому аспекту изобретения предпочтительно ингибиторы газовых гидратов согласно первому аспекту изобретения используют в виде состава в органическом растворителе. Это облегчает работу с ингибиторами и, кроме того, часто способствует диспергированию кристаллов гидратов. В первом варианте осуществления особенно предпочтительным является спиртовой растворитель, такой как водорастворимый одно-, двух- и многоатомный спирт или их смесь. Примерами подходящих спиртов являются метанол, этанол, пропанол, бутанол, этиленгликоль, пропиленгликоль, бутилгликоль, глицерин, а также оксиэтилированные одноатомные спирты, такие как 2-бутоксизтанол, изобутилгликоль, бутилдигликоль, и особенно предпочтительны полигликоли, такие как диэтиленгликоль. Особенно предпочтительным спиртом является 2-бутоксизтанол. В другом предпочтительном варианте осуществления углеводород, содержащий карбонильную группу, такой как кетон, например ацетон, метилэтилкетон (2-бутанон), метилпропилкетон, метилизопропилкетон, метилбутилкетон, метилизобутилкетон (MIBK), диизобутилкетон (DIBK), циклопентанон, циклогексанон или их смесь является особенно предпочтительным растворителем. В дополнительном варианте осуществления оказались полезными более высококипящие алифатические, ароматические и алкилароматические углеводороды и их смеси. В частности, используются ароматические растворители или смеси растворителей. Примерами подходящих растворителей являются декан, толуол, ксилол, диэтилбензол, нафталин, тетралин, декалин и коммерческие смеси растворителей, такие как Shellsol®, Exxsol®, Isopar®, типы Solvesso®, дизельное топливо, сольвент нафта и/или керосин. В предпочтительном варианте осуществления растворитель содержит по меньшей мере 10 мас.%, предпочтительно от 20 до 100 мас.%, например от 30 до 90 мас.% ароматических компонентов. Марки Shellsol® и Exxsol® доступны от Shell и ExxonMobil, соответственно. Еще одним предпочтительным растворителем является вода.

В предпочтительном варианте осуществления ингибитор газовых гидратов включает большую часть растворителя. В другом предпочтительном варианте осуществления ингибитор газовых гидратов включает до 50% по массе растворителя. Предпочтительно растворитель присутствует в составе ингибитора газовых гидратов из расчета от 0,01 до 50%, или от 0,1 до 40%, или от 0,5 до 30%, или даже от 1,0 до 25% по массе. В некоторых вариантах осуществления растворитель присутствует в количестве от 1,5 до 20%, или от 2,0 до 15%, или от 2,5 до 10%, или даже от 5 до 10%.

Пример добавки ингибитора газовых гидратов может содержать от 10 до 30 процентов по массе описанной соли N-алкил-N'-(N'',N'''- диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты (I) и от 70 до 90 процентов по массе спирта, такого как метанол. Другой пример антиагломератной добавки ингибитора газовых гидратов может содержать от 10 до 30 процентов по массе соли N-алкил-N'-(N'',N'''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты (I) и от 10 до 30% процентов по массе полимерного кинетического ингибитора, от 20 до 40 процентов по массе воды и от 20 до 40 процентов по массе этиленгликоля.

Особенно подходящими ингибиторами газовых гидратов и, следовательно, предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения являются смеси двух или более соединений общей формулы (II) и/или (I), различающихся по меньшей мере одним признаком, например длиной алкильной цепи R.

В другом предпочтительном варианте осуществления соединения формулы (II) и/или (I) используются вместе с одним или несколькими полимерами, о которых известно, что они ингибируют образование гидратов, чтобы дополнительно улучшить характеристики добавок согласно изобретению, в отношении, например, уменьшения общей дозировки. Предпочтительными дополнительными ингибиторами гидратов являются полимеры, имеющие углеродную основную цепь и амидные связи в боковых цепях. К ним относятся, в частности, гомо- и сополимеры на основе винилпирролидона, винилкапролактама, изопропилакриламида, акрилоилпирролидина, N-акрилоилморфолина, N-акрилоилпиперидина и/или N-метил-N-винилацетамида и необязательно содержащие дополнительные анионоактивные, катионные и нейтральные сомомеры, имеющие двойную связь, такие как, например, 2-диметиламиноэтилметакрилат, 1-олефины, N-алкилакриламиды, N-винилацетамид, акриламид, 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфонат натрия (AMPS) или акриловая кислота.

Также подходят смеси с алкилполигликозидами, гидроксипирролизолозой, карбоксиметилцеллюлозой, а также другими ионными или неионными молекулами поверхностно-активных веществ.

Когда используются смеси различных ингибиторов газовых гидратов, отношения концентраций ингибиторов газовых гидратов согласно изобретению и смешанных с ними компонентов предпочтительно составляют от 90:10 до 10:90 процентов по массе, более предпочтительно от 75:25 до 25:75, и особенно от 60:40 до 40:60, например от 90:10 до 25:75, или от 90:10 до 40:60, или от 75:25 до 10:90, или от 75:25 до 40:60, или от 60:40 до 10:90, или от 60:40 до 25:75.

Обычно такие смеси позволяют дополнительно снизить интенсивность обработки ингибиторами газовых гидратов согласно изобретению, и предпочтительно они позволяют снизить общую дозировку. Когда ингибиторы газовых гидратов согласно изобретению используются в смеси с другими ингибиторами газовых гидратов, общая концентрация смешанных ингибиторов составляет от 0,01 до 2% по массе или от 0,02 до 1% по массе, в водной фазе, которая должна быть обработана.

Ингибиторы газовых гидратов согласно изобретению, как и их смеси с другими ингибиторами газовых гидратов, могут быть добавлены в многофазную смесь, которая склонна к гидратообразованию в процессе добычи сырой нефти и природного газа или в процессе подачи буровых растворов, с использованием обычного оборудования, такого как нагнетательные насосы или тому подобное; вследствие хорошей растворимости ингибиторов согласно изобретению происходит быстрое и равномерное распределение ингибитора в водной фазе или фазе конденсата, имеющих тенденцию к образованию гидратов.

Все процентные значения даны в процентах по массе, если не указано иное.

Примеры

Общий способ получения N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамидов дикарбоновых кислот из дикарбоновых кислот:

Количества дикарбоновой кислоты, жирного амина и необязательного растворителя, указанные в протоколах реакции ниже, загружали в пятигорлую колбу, оборудованную перегонным холодильником или, необязательно, ловушкой Дина-Старка, соединенной с обратным холодильником, верхнеприводной мешалкой, внутренним термометром и азотоподводящей трубкой. Температуру смеси повышали до 130°C при осторожном перемешивании. Когда температура приближалась к 130°C, смесь медленно плавилась до желтовато-коричневой жидкости. Нагревание и перемешивание продолжали при непрерывном удалении воды из реакционной смеси.

За ходом реакции следили путем потенциометрического титрования аминного числа аликвот реакционной смеси хлорной кислотой. Аминное число сокращенно обозначается AN. Его определяли потенциометрическим титрованием образца хлорной кислотой после разбавления образца уксусной кислотой. Когда титрование показало $AN \leq 1$ ммоль/г, образование промежуточного циклического имида считалось завершенным. Циклический имидный продукт охарактеризовали с помощью ^1H -ЯМР-спектроскопии (CDCl_3 , $\delta = 2,67$ м.д.(ppm), синглет 4H).

Реакционную смесь охлаждали до 80°C и к реакционной смеси добавляли эквимольное количество диаминоалкана, указанное в соответствующем протоколе.

Реакционную смесь нагревали до 120 - 130°C при перемешивании в течение 18 часов. За ходом реакции следили с помощью ¹H-ЯМР-спектроскопии. Когда четыре симметричных кольцевых сигнала водорода структуры циклического имида при $\delta = 2,67$ м.д.(ppm) в спектре ¹H-ЯМР больше не были видны, реакцию останавливали. Несимметричная структура диамида была подтверждена ¹H-ЯМР.

Пример 1. N-додецил-N'-[3-(диметиламино)пропил]диамид янтарной кислоты

100 г (0,85 моль) янтарной кислоты, 156,96 г (0,85 моль) додециламина и 86,85 г (0,85 моль) N,N-диметил-пропан-1,3-диамина использовали для получения 298 г N-додецил-N'-[3-(диметиламино)пропил]диамида янтарной кислоты в виде коричневатого твердого вещества.

Пример 2. N-додецил-N'-[6-(диметиламино)гексил]диамид янтарной кислоты

100 г (0,85 моль) янтарной кислоты, 156,96 г (0,85 моль) додециламина и 122,62 г (0,85 моль) N,N-диметил-гексан-1,6-диамина использовали для получения 330 г N-додецил-N'-[6-(диметиламино)гексил]диамида янтарной кислоты в виде коричневатого твердого вещества.

Пример 3. N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамид янтарной кислоты

100 г (0,85 моль) янтарной кислоты, 156,96 г (0,85 моль) додециламина и 158,40 г (0,85 моль) N,N-дибутилпропан-1,3-диамина использовали для получения 379 г N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида янтарной кислоты в виде коричневатого твердого вещества.

Пример 4. N-кокоил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамид янтарной кислоты

100 г (0,85 моль) янтарной кислоты, 166,14 г (0,85 моль) кокоиламина (AN = 287,15 мг КОН/г) и 158,40 г (0,85 моль) N,N-дибутилпропан-1,3-диамина использовали для получения 374 г N-кокоил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида янтарной кислоты в виде коричневатого твердого вещества.

Пример 5. N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамид яблочной кислоты

114 г (0,85 моль) яблочной кислоты, 156,96 г (0,85 моль) додециламина и 158,40 г (0,85 моль) N,N-дибутилпропан-1,3-диамина были использованы для получения 392 г N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида яблочной кислоты в виде коричневатого твердого вещества.

Пример 6. N-кокоил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамид яблочной кислоты

114 г (0,85 моль) яблочной кислоты, 166,14 г (0,85 моль) кокоиламина (AN = 287,15 мг КОН/г) и 158,40 г (0,85 моль) N,N-дибутилпропан-1,3-диамина использовали для получения 397 г N-кокоил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида яблочной кислоты в виде коричневатого твердого вещества.

Пример 7. N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамид винной кислоты

127,58 г (0,85 моль) винной кислоты, 156,96 г (0,85 моль) додециламина и 158,40 г (0,85 моль) N,N-дибутилпропан-1,3-диамина использовали для получения 408 г N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида винной кислоты в виде коричневатого твердого вещества.

Пример 8. N-кокоил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамид винной кислоты

127,58 г (0,85 моль) винной кислоты, 166,14 г (0,85 моль) кокоиламина (AN = 287,15 мг КОН/г) и 158,40 г (0,85 моль) N,N-дибутилпропан-1,3-диамина использовали для получения 400 г N-кокоил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида винной кислоты в виде коричневатого твердого вещества.

Пример 9. N-додецил-N'-[4-(дибутиламино)бутил]диамид янтарной кислоты

100 г (0,85 моль) янтарной кислоты, 156,96 г (0,85 моль) додециламина и 170,31 г (0,85 моль) N,N-дибутил-бутан-1,4-диамина использовали для получения 401 г N-додецил-N'-[4-(дибутиламино)бутил]диамида янтарной кислоты в виде коричневатого твердого вещества.

Пример 10. N-додецил-N'-[2-(дибутиламино)этил]диамид янтарной кислоты.

100 г (0,85 моль) янтарной кислоты, 156,96 г (0,85 моль) додециламина и 146,48 г (0,85 моль) N,N-дибутилэтан-1,2-диамина использовали для получения 363 г N-додецил-N'-[2-(дибутиламино)этил]диамида янтарной кислоты в виде коричневатого твердого вещества.

Пример 11. N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамид фталевой кислоты

141,21 г (0,85 моль) фталевой кислоты, 156,96 г (0,85 моль) додециламина и 158,40 г (0,85 моль) N,N-дибутилпропан-1,3-диамина использовали для получения 407 г N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида фталевой кислоты в виде коричневатого твердого вещества.

Пример 12. N-додецил-N'-[3-(1-пиперидил)пропил]диамид янтарной кислоты

100 г (0,85 моль) янтарной кислоты, 156,96 г (0,85 моль) додециламина и 167,34 г (0,85 моль) 3-пиперидинопропиламина использовали для получения 301 г N-додецил-N'-[3-(1-пиперидил)пропил]диамида янтарной кислоты в виде коричневатого твердого вещества.

Пример 13. N-додецил-N'-[3-(4-метилпиперазин-1-ил)]диамид янтарной кислоты

100 г (0,85 моль) янтарной кислоты, 156,96 г (0,85 моль) додециламина и 185,00 г (0,85 моль) 3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропиламина были использованы для получения 301 г N-додецил-N'-[3-(4-метилпиперазин-1-ил)]диамида янтарной кислоты в виде коричневатого твердого вещества.

Пример 14. N-додецил-N-метил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамид янтарной кислоты

100 г (0,85 моль) янтарной кислоты, 169,47 г (0,85 моль) N-метилдодециламина и 158,40 г (0,85 моль) N,N-дибутилпропан-1,3-диамина использовали для получения 390 г N-додецил-N-метил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида янтарной кислоты в виде коричневатого твердого вещества.

Пример 15. N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамид малоновой кислоты

100 г (0,96 моль) малоновой кислоты, 177,94 г (0,96 моль) додециламина и 178,88 г (0,96 моль) N, N-дибутилпропан-1,3-диамина были использованы для получения 450 г N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида малоновой кислоты в виде коричневатого твердого вещества.

Пример 16. N-[3-(дибутиламино)пропил]-N'-додецилсукцинамид; получение в ксилоле

100 г (0,85 моль) янтарной кислоты, 156,96 г (0,85 моль) додециламина, 415 г ксилола и 158,40 г (0,85 моль) N,N-дибутилпропан-1,3-диамина использовали для получения 379 г 50% активного раствора N-[3-(дибутиламино)пропил]-N'-додецилсукцинамида в ксилоле.

Общий способ получения солей N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты:

В реакционную колбу, оборудованную верхнеприводной мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали эквимольные количества N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты, синтезированного в примерах 1-16, растворителя и кислоты, указанных в примеры с 17 по 35. Температуру аппарата увеличивали до 50°C и смесь осторожно перемешивали в течение 2 часов.

Пример 17. Акрилат N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты

100 г (0,22 моль) N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида янтарной кислоты согласно примеру 3, 15,66 г (0,22 моль) акриловой кислоты и 115,66 г метанола использовали для получения 231,32 г 50% активного раствора акрилата N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты в метаноле.

Пример 18. Ацетат N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты

100 г (0,22 моль) N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида янтарной кислоты согласно примеру 3, 12,99 г (0,22 моль) уксусной кислоты и 112,99 г метанола, использовали для получения 126 г 50% активного раствора ацетата N-додецил-N'-[3-

(дибутиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты в метаноле.

Пример 19. Додеcanoат N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты

100 г (0,22 моль) N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида янтарной кислоты согласно примеру 3, 44,07 г (0,22 моль) додекановой кислоты и 144,07 г метанола использовали для получения 288,14 г 50% активного раствора додеcanoат N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты в метаноле.

Пример 20. Кокоат N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты

100 г (0,22 моль) N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида янтарной кислоты согласно примеру 3, 48,04 г (0,22 моль) жирной кислоты кокосового масла и 148,04 г метанола использовали для получения 296,08 г 50% активного раствора кокоата N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты в метаноле.

Пример 21. Акрилат N-кокоил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты

100 г (0,21 моль) N-кокоил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида янтарной кислоты согласно примеру 4, 15,13 г (0,21 моль) акриловой кислоты и 115,13 г метанола использовали для получения 130,26 г 50% активного раствора акрилат N-кокоил-N'-[3(дибутиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты в метаноле.

Пример 22. Акрилат N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты

100 г (0,11 моль) 50% активного раствора N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида янтарной кислоты в ксилоле согласно примеру 15 и 7,83 г (0,11 моль) акриловой кислоты использовали для получения 107,83 г 50% активного раствора акрилата N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты в ксилоле.

Пример 23. Акрилат N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида яблочной кислоты

100 г (0,21 моль) N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида яблочной кислоты согласно примеру 5, 15,34 г (0,21 моль) акриловой кислоты и 115,34 г метанола использовали для получения 230,68 г 50% активного раствора акрилат N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида яблочной кислоты в метаноле.

Пример 24. Акрилат N-кокоил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида яблочной кислоты

100 г (0,22 моль) N-кокоил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида яблочной

кислоты согласно примеру 6, 15,85 г (0,22 моль) акриловой кислоты и 115,85 г метанола использовали для получения 231,7 г 50% активного раствора акрилата N-кокоил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида яблочной кислоты в метаноле.

Пример 25. Акрилат N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида винной кислоты

100 г (0,21 моль) N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида винной кислоты согласно примеру 7, 15,34 г (0,21 моль) акриловой кислоты и 115,34 г метанола использовали для получения 230,68 г 50% активного раствора акрилат N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида винной кислоты в метаноле.

Пример 26. Акрилат N-кокоил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида винной кислоты

100 г (0,23 моль) N-кокоил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида винной кислоты согласно примеру 8, 16,57 г (0,23 моль) акриловой кислоты и 116,57 г метанола использовали для получения 233,14 г 50% активного раствора акрилата N-кокоил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида винной кислоты в метаноле.

Пример 27. Акрилат N-додецил-N'-[4-(дибутиламмоний)бутил]диамида янтарной кислоты

100 г (0,26 моль) N-додецил-N'-[4-(дибутиламино)бутил]диамида янтарной кислоты согласно примеру 9, 18,72 г (0,26 моль) акриловой кислоты и 118,72 г метанола использовали для получения 237,44 г 50% активного раствора акрилата N-додецил-N'-[4-(дибутиламмоний)бутил]диамида янтарной кислоты в метаноле.

Пример 28. Акрилат N-додецил-N'-[2-(дибутиламмоний)этил]диамида янтарной кислоты

100 г (0,23 моль) N-додецил-N'-[2-(дибутиламино)этил]диамида янтарной кислоты согласно примеру 10, 16,38 г (0,23 моль) акриловой кислоты и 116,38 г метанола, использовали для получения 232,77 г 50% активного раствора акрилата N-додецил-N'-[2-(дибутиламмоний)этил]диамида янтарной кислоты в метаноле.

Пример 29. Акрилат N-додецил-N'-[3-(диметиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты

100 г (0,27 моль) N-додецил-N'-[3-(диметиламино)пропил]диамида янтарной кислоты согласно примеру 1, 19,48 г (0,23 моль) акриловой кислоты и 119,48 г метанола использовали для получения 238,96 г 50% активного раствора акрилата N-додецил-N'-[3-(диметиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты в метаноле.

Пример 30. Акрилат N-додецил-N'-[6-(диметиламмоний)гексил]диамида янтарной кислоты

100 г (0,25 моль) N-додецил-N'-[6-(диметиламино)гексил]диамида янтарной кислоты согласно примеру 2, 17,50 г (0,23 моль) акриловой кислоты и 117,50 г метанола использовали для получения 235 г 50% активного раствора акрилата N-додецил-N'-[6-(диметиламмоний)гексил]диамида янтарной кислоты в метаноле.

Пример 31. Акрилат N-додецил-N'-[3-(1-пиперидил)пропил]диамида янтарной кислоты

100 г (0,24 моль) N-додецил-N'-[3-(1-пиперидил)пропил]диамида янтарной кислоты согласно примеру 12, 17,58 г (0,24 моль) акриловой кислоты и 117,58 г метанола использовали для получения 235,16 г 50% активного раствора акрилат N-додецил-N'-[3-(1-пиперидил)пропил]диамида янтарной кислоты в метаноле.

Пример 32. Акрилат N-додецил-N'-[3-(4-метилпиперазин-1-илий)диамида янтарной кислоты

100 г (0,23 моль) N-додецил-N'-[3-(4-метилпиперазин-1-ил)диамида янтарной кислоты согласно примеру 13, 16,56 г (0,23 моль) акриловой кислоты и 116,56 г метанола использовали для получения 233,12 г 50% активного раствора акрилата N-додецил-N'-[3-(4-метилпиперазин-1-илий)диамида янтарной кислоты в метаноле.

Пример 33. Акрилат N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида фталевой кислоты

100 г (0,20 моль) N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида фталевой кислоты согласно примеру 11, 14,40 г (0,20 моль) акриловой кислоты и 114,40 г метанола использовали для получения 228,8 г 50% активного раствора акрилата N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида фталевой кислоты в метаноле.

Пример 34. Акрилат N-додецил-N-метил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты

100 г (0,21 моль) N-додецил-N-метил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида янтарной кислоты согласно примеру 14, 15,39 г (0,21 моль) акриловой кислоты и 115,39 г метанола использовали для получения 130,78 г 50% активного раствора акрилата N-додецил-N-метил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида янтарной кислоты в метаноле.

Пример 35. Акрилат N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида малоновой кислоты

100 г (0,22 моль) N-додецил-N'-[3-(дибутиламино)пропил]диамида малоновой кислоты согласно примеру 15, 16,37 г (0,22 моль) акриловой кислоты и 116,37 г метанола использовали для получения 232,74 г 50% активного раствора акрилата N-додецил-N'-[3-(дибутиламмоний)пропил]диамида малоновой кислоты в метаноле.

Таблица 1. Характеристики исследованных ингибиторов

Пример	R	A	B	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	M ⁻
17	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	акрилат
18	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	ацетат
19	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	додеcanoат
20	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	кокоат
21	C ₈ H ₁₇ - C ₁₈ H ₃₇	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	акрилат
22	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	акрилат
23	C ₁₂ H ₂₅	CH(OH)-CH ₂	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	акрилат
24	C ₈ H ₁₇ - C ₁₈ H ₃₇	CH(OH)-CH ₂	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	акрилат
25	C ₁₂ H ₂₅	CH(OH)- CH(OH)	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	акрилат
26	C ₈ H ₁₇ - C ₁₈ H ₃₇	CH(OH)- CH(OH)	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	акрилат
27	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₄ H ₈	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	акрилат
28	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	акрилат
29	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	CH ₃	CH ₃	H	H	акрилат
30	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₆ H ₁₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	акрилат
31	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	1-пиперидил		H	H	акрилат
32	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	4-метил-пиперазин-1-ил		H	H	акрилат
33	C ₁₂ H ₂₅	C ₆ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	акрилат
34	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	акрилат
35	C ₁₂ H ₂₅	CH ₂	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	акрилат

Для оценки эффективности описанных здесь солей N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты (I) в качестве ингибиторов газовых гидратов с низкой дозировкой использовали тест с раскачивающейся камерой. Тест с раскачивающейся камерой является часто используемым тестом в данной области техники для оценки характеристик химического состава антиагломерантов. Вкратце, добавки оцениваются на основе их способности эффективно минимизировать размер частиц агломератов гидратов и затем диспергировать эти частицы в углеводородной фазе. Результаты были классифицированы как «прошел» или «не прошел» в зависимости от того, были ли обнаружены гидратные блокировки. Рабочие характеристики оценивали путем определения минимальной эффективной дозы (МЭД), необходимой для оценки «прошел» в тесте с раскачивающейся камерой. Эффективные дозировки (MED) были проверены для 5,0 мас.% рассола NaCl при 50, соответственно, 60 об.% обводненности и 138 бар при 4°C.

Устройство с раскачивающейся камерой («установка») состоит из множества сапфировых трубок, каждая из которых помещена в опорную клетку из нержавеющей

стали. Каждая собранная сапфировая трубка и стальная клетка (именуемая здесь качающейся камерой) обычно загружается текучими средами, содержащими фазу углеводородной текучей среды и фазу рассола, а также шарик из нержавеющей стали для смешивания. Раскачивающаяся камера может выдерживать давление до 200 бар (2900 фунтов на кв. дюйм). После загрузки текучей среды раскачивающаяся камера устанавливается на установку с впрыском газа и контролем давления. Во время испытаний, когда газы охлаждались и образовывались гидраты, потребляемый газ заменялся шприцевым насосом высокого давления для поддержания постоянного давления в системе.

Установка была загружена 10 раскачивающимися камерами в конфигурации 2x5 (две камеры в ширину и 5 камер в высоту). Центральное положение в установке (между обеими камерами) было зафиксировано и допускало вращение, в то время как внешние положения в установке перемещались вертикально вверх и вниз. Это вертикальное движение позволяло раскачивающимся камерам поворачиваться в положительные или отрицательные угловые положения. Стальной шарик, помещенный внутри сапфировой трубки, перемещался от одного конца камеры к другому во время раскачивающего движения. Установка раскачивалась вверх и вниз со скоростью около 5 полных циклов (вверх и вниз) каждую минуту. Установку дополнительно выдерживали в ванне с регулируемой температурой, присоединенной к охладителю с контролем температуры от -10°C до 60°C.

Раскачивающиеся камеры заполнялись тремя компонентами: углеводородом, водной фазой и газом. Сначала каждая раскачивающаяся сапфировая трубка была заполнена 5 мл додекана и 5 мл 5% рассола NaCl (обводненность 50 об.%), соответственно, 4 мл додекана и 6 мл 5% рассола NaCl (обводненность 60 об.%) для общей загрузки жидкости 50% от общего объема трубки (всего 20 мл). Ингибитор добавляли в виде 50 мас.% активного раствора при мощностях доз в процентах от объема воды (об.%). Для этого испытания использовался газ Green Canyon, состав которого приведен в таблице 2.

Таблица 2. Композиция газа Green Canyon

Название компонента	Химический символ	Количество (моль-%)
Азот	N ₂	0,14
Диоксид углерода	CO ₂	0
Метан	C ₁	87,56
Этан	C ₂	7,6
Пропан	C ₃	3
изо-Бутан	i-C ₄	0,5
n-Бутан	n-C ₄	0,8

изо-Пентан	i-C ₅	0,2
n-Пентан	n-C ₅	0,2

Процедура испытания раскачивающейся камеры:

А. Этапы предварительного тестирования: После того, как установка была загружена раскачивающимися камерами, содержащими углеводородную текучую среду и рассол, раскачивающиеся камеры откачивали с помощью вакуумного насоса в течение 15-20 минут. Во время вакуумирования температуру бани повышают до начальной температуры испытания 49°C. Как только температура ванны достигает 49°C, в камеру и шприцевой насос нагнетается газ Green Canyon до давления 138 бар, и шприцевой насос включается для поддержания давления во время начального насыщения.

В. Стадия насыщения. Аппарат настроен на раскачивание со скоростью 5 раскачиваний в минуту в течение 2 часов, чтобы убедиться, что углеводородные текучие среды и рассол, загруженные в камеру, насыщены газом. Это испытание проводится при постоянном давлении, и шприцевой насос остается включенным и настроенным на 138 бар до конца испытания.

С: Этап охлаждения: поддерживая скорость раскачивания 5 раскачиваний в минуту, систему охлаждают с 49°C до 4°C в течение 6 часов.

Д. Стадия перемешивания в установившемся состоянии перед остановкой: при постоянной температуре 4°C аппарат продолжают раскачивать со скоростью 5 раскачиваний в минуту в течение 12 часов, чтобы обеспечить полное образование гидратов.

Е. Этап выключения. Приступают к остановке аппарата, чтобы остановить раскачивание, устанавливают горизонтальное положение камеры и выдерживают при постоянной температуре 4°C в течение 12 часов.

Ф. Стадия перемешивания в установившемся состоянии после остановки: по завершении периода остановки аппарат перезапускается со скоростью 5 раскачиваний в минуту при постоянной температуре 4°C в течение 4 часов.

Г. Завершение теста: По завершении эксперимента прибор настраивают на прекращение раскачивания, а камеры устанавливают под отрицательным наклоном, чтобы текучие среды не попадали в отверстие для ввода газа. Охлаждающая ванна установлена на температуру 49°C, чтобы расплавить любые образующиеся гидраты и обеспечить сброс давления и очистку.

Чтобы определить относительную эффективность каждого ингибитора или мощности дозы ингибитора, проводили визуальные наблюдения во время периода отключения и коррелировали с интерпретацией времени, необходимого для того, чтобы шарик в камере прошел между двумя магнитными датчиками. Каждый эксперимент

проводился в двух повторах для подтверждения воспроизводимости. В таблице 3 ниже показаны результаты некоторых испытаний раскачивающейся камеры.

Для сравнения были протестированы следующие вещества в соответствии с уровнем техники.

C1: акрилат N-[3-(дибутиламмоний)пропил]-кокоиламида согласно WO 2005/042675

C2: Продукт реакции N-(3-дибутиламинопропил)-N¹-октадецилпропанамида с акриловой кислотой согласно WO 2016/069987.

C3: метилсульфат N-(2-дибутил-2-метиламмоний-этил)-тетрапропиленсукцинат в соответствии с примером 5 из US 2004/163306.

Таблица 3. Результаты испытаний в качестве антиагломеранта с обводненностью 50 об.%

Тест	Ингибитор	MED (об.%)
T1	Пример 17	0,2%
T2	Пример 18	0,4%
T3	Пример 19	0,3%
T4	Пример 20	0,3%
T5	Пример 21	0,3%
T6	Пример 22	0,6%
T7	Пример 23	0,6%
T8	Пример 24	0,6%
T9	Пример 25	0,6%
T10	Пример 26	0,6%
T11	Пример 27	0,4%
T12	Пример 28	0,4%
T13	Пример 29	0,6%
T14	Пример 30	0,6%
T15	Пример 31	0,4%
T16	Пример 32	0,5%
T17	Пример 33	0,6%
T18	Пример 34	0,4%
T19	Пример 35	0,5%
T20 (сравн.)	Пример C1	0,7%
T21 (сравн.)	Пример C2	0,8%
T22 (сравн.)	Пример C3	0,9%

MED = минимальная эффективная доза; сравн. = сравнительный, не по изобретению.

Таблица 4. Результаты испытаний в качестве антиагломеранта с обводненностью 60 об.%

Тест	Ингибитор	MED (об.%)
T23	Пример 17	0,3%
T24	Пример 18	0,5%
T25	Пример 19	0,5%

T26	Пример 20	0,4%
T27	Пример 21	0,4%
T28	Пример 22	0,7%
T29	Пример 23	0,7%
T30	Пример 24	0,8%
T31	Пример 25	0,8%
T32	Пример 26	0,7%
T33	Пример 27	0,5%
T34	Пример 28	0,6%
T35	Пример 29	0,9%
T36	Пример 30	0,8%
T37	Пример 31	0,5%
T38	Пример 32	0,7%
T39	Пример 33	0,7%
T40	Пример 34	0,6%
T41	Пример 35	0,7%
T42 (сравн.)	Пример С1	1,1%
T43 (сравн.)	Пример С2	1,2%
T44 (сравн.)	Пример С3	1,5%

MED = минимальная эффективная доза; сравн. = сравнительный, не по изобретению.

В следующем наборе тестов температуру устанавливали на 4°C и измеряли время в часах образования гидратов в изобарических условиях с использованием одной и той же мощности дозы 0,6 об.% для всех продуктов (время индукции).

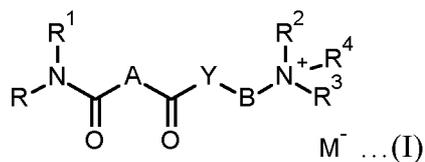
Таблица 5. Время индукции при 4°C

Тест	Ингибитор	Время индукции (часы)
T44	Пример 17	20
T45	Пример 18	12
T46	Пример 19	12
T47	Пример 20	15
T48	Пример 21	16
T49	Пример 22	12
T50	Пример 23	10
T51	Пример 24	12
T52	Пример 25	12
T53	Пример 26	10
T54	Пример 27	12
T55	Пример 28	12
T56	Пример 29	9
T57	Пример 30	10
T58	Пример 31	13
T59	Пример 32	10
T60	Пример 33	12
T61	Пример 34	15
T62	Пример 35	18
T63 (сравн.)	Пример С1	3
T64 (сравн.)	Пример С2	2
T65 (сравн.)	Пример С3	3

Как видно из приведенных выше результатов испытаний, продукты согласно настоящему изобретению демонстрируют улучшенные характеристики по сравнению с ингибиторами газовых гидратов согласно уровню техники. Они требуют более низких дозировок даже при повышенной обводненности и позволяют использовать более длительное время остановки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Ингибитор газовых гидратов, содержащий соль N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты, представленную формулой



в которой

R представляет собой алкильную или алкенильную группу, содержащую от 8 до 22 атомов углерода,

R¹ представляет собой водород, C₁-C₂₂ алкильную группу или C₃-C₂₂ алкенильную группу,

R² и R³, каждый независимо, представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или вместе образуют необязательно замещенное кольцо, имеющее от 5 до 10 атомов в кольце, где кольцо может нести до 3 заместителей,

R⁴ представляет собой водород,

A представляет собой необязательно замещенную углеводородную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода,

B представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 2 до 6 атомов углерода,

Y представляет собой NR⁵,

R⁵ представляет собой водород, C₁-C₂₂ алкильную группу или C₃-C₂₂ алкенильную группу,

и

M⁻ представляет собой анион.

2. Ингибитор газовых гидратов по п. 1, в котором R¹ представляет собой водород или метил.

3. Ингибитор газовых гидратов по п. 1 и/или 2, где R¹ представляет собой водород.

4. Ингибитор газовых гидратов по одному или более из пп. 1-3, в котором каждый из R² и R³ независимо представляет собой алкильную группу, имеющую 1 или 6 атомов углерода.

5. Ингибитор газовых гидратов по одному или более из пп. 1-4, где каждый из R² и R³ независимо представляет собой алкильную группу, имеющую 4 или 5 атомов углерода.

6. Ингибитор газовых гидратов по одному или более из пп. 1-5, в котором каждый из R² и R³ независимо представляет собой линейную алкильную группу.

7. Ингибитор газовых гидратов по одному или более из пп. 1-6, в котором R² и R³ являются одинаковыми.

8. Ингибитор газовых гидратов по одному или более из пп. 1-7, где R^5 представляет собой водород.

9. Ингибитор газовых гидратов по одному или более пп. 1-8, в котором R представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую от 10 до 18 атомов углерода, предпочтительно от 12 до 14 атомов углерода.

10. Ингибитор газовых гидратов по одному или более пп. 1-9, в котором A представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 2 до 6 атомов углерода.

11. Ингибитор газовых гидратов по одному или более пп. 1-10, в котором A представляет собой ароматическую группу, содержащую от 6 до 12 атомов углерода.

12. Ингибитор газовых гидратов по одному или более из пп. 1-11, в котором B представляет собой алкиленовую группу, имеющую 2, 3 или 4 атома углерода.

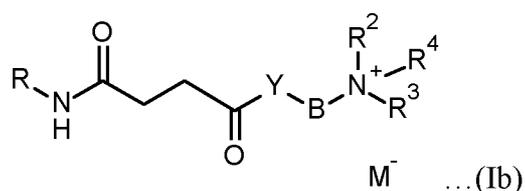
13. Ингибитор газовых гидратов по одному или нескольким пп. 1-12, в котором B представляет собой этиленовую группу, имеющую формулу $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, или пропиленовую группу, имеющую формулу $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

14. Ингибитор газовых гидратов по одному или более из пп. 1-13, в котором M^- выбран из сульфата, сульфида, карбоната, бикарбоната, нитрата, галогенидов и карбоксилатов.

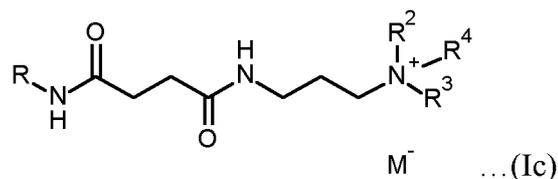
15. Ингибитор газовых гидратов по одному или более из пп. 1-14, где M^- представляет собой карбоксилатный анион.

16. Ингибитор газовых гидратов по одному или более пп. 1-15, где M^- представляет собой анион монокарбоновой кислоты, имеющий от 1 до 22 атомов углерода.

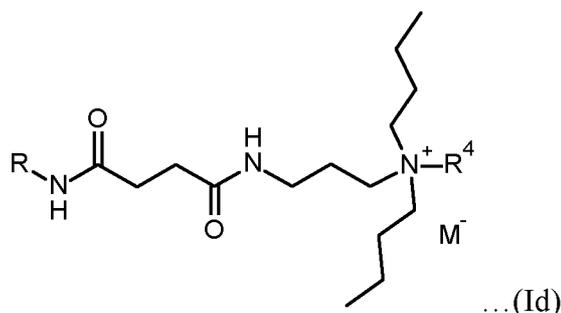
17. Ингибитор газовых гидратов по одному или более из пп. 1, 4-9, 12-16, где ингибитор газовых гидратов соответствует формуле (Ib)



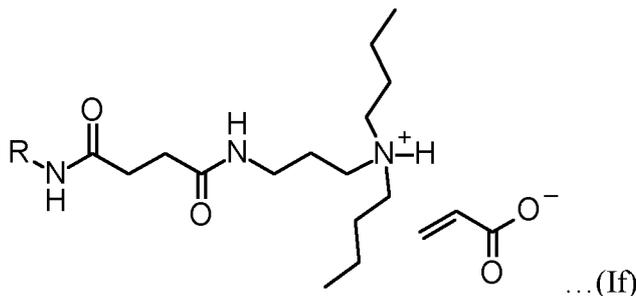
18. Ингибитор газовых гидратов по одному или более из пп. 1, 4-7, 9, 14-16, где ингибитор газовых гидратов соответствует формуле (Ic)



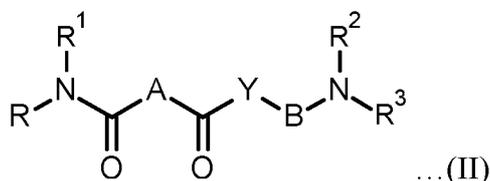
19. Ингибитор газовых гидратов по одному или более из пп. 1, 9, 14-16, где ингибитор газовых гидратов соответствует формуле (Id)



20. Ингибитор газовых гидратов по одному или более из пп. 1 или 9, где ингибитор газовых гидратов соответствует формуле (If)



21. Ингибитор газовых гидратов по одному или более пп. 1-20, где ингибитор газовых гидратов включает как соль N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты согласно формуле (I), так и его соответствующее основание, которое представляет собой N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамид дикарбоновой кислоты согласно формуле (II)



в которой

R представляет собой алкильную или алкенильную группу, содержащую от 8 до 22 атомов углерода,

R¹ представляет собой водород, C₁-C₂₂ алкильную группу или C₃-C₂₂ алкенильную группу,

R² и R³, каждый независимо, представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или вместе образуют необязательно замещенное кольцо, имеющее от 5 до 10 атомов в кольце, где кольцо может нести до 3 заместителей,

A представляет собой необязательно замещенную углеводородную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода,

B представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 2 до 6 атомов углерода,

Y представляет собой NR⁵, а

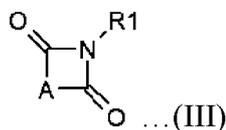
R⁵ представляет собой водород, C₁-C₂₂ алкильную группу или C₃-C₂₂ алкенильную

группу.

22. Ингибитор газовых гидратов по одному или более из пп. 1-21, в котором ингибитор газовых гидратов содержит органический растворитель.

23. Способ синтеза соединения по одному или более из пп. 1-22, включающий:

i) конденсацию дикарбоновой кислоты с жирным амином с образованием циклического имидного промежуточного соединения согласно формуле (III)



где A и R¹ имеют значения, указанные выше,

ii) реакцию раскрытия цикла промежуточного циклического имида формулы (III) с N,N-диалкиламиноалкиленамином с образованием N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты, представленного формулой (II), и

iii) реакцию соединения (II) с кислотой с образованием соли N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты, представленной формулой (I).

24. Способ синтеза соединения по одному или более из пп. 1-22, включающий:

i) конденсацию дикарбоновой кислоты с N,N-диалкиламиноалкиленамином с образованием соответствующих моно- и/или дикарбоксамидов, и/или циклического дикарбоксимида,

ii) осуществление реакции раскрытия кольца моно- и/или дикарбоксамидов и/или циклического дикарбоксимида с жирным амином с образованием N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламиноалкил)диамида дикарбоновой кислоты, как представлено формулой (II), и

iii) реакцию соединения (II) с кислотой с образованием соли N-алкил-N'-(N'',N''-диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты, представленной формулой (I).

25. Способ синтеза соединения по одному или более из пп. 23 или 24, в котором дикарбоновая кислота имеет формулу



где A представляет собой необязательно замещенную углеводородную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода.

26. Способ синтеза соединения по одному или более из пп. 23-25, где жирный амин представляет собой первичный или вторичный амин формулы



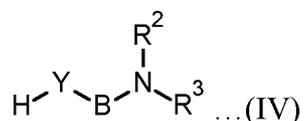
в которой

R представляет собой алкильную или алкенильную группу, содержащую от 8 до 22 атомов углерода, и

R^1 представляет собой водород, C_1 - C_{22} алкильную группу или C_3 - C_{22} алкенильную группу.

27. Способ по п. 26, в котором R^1 представляет собой водород.

28. Способ по одному или более пп. 23-27, в котором N,N -диалкиламиноалкиленамин соответствует формуле (IV)



в которой

R^2 и R^3 , каждый независимо, представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или вместе образуют необязательно замещенное кольцо, имеющее от 5 до 10 атомов в кольце, где кольцо может нести до 3 заместителей,

B представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 2 до 6 атомов углерода,

Y представляет собой NR^5 , где R^5 представляет собой водород, C_1 - C_{22} алкильную группу или C_3 - C_{22} алкенильную группу.

29. Способ по п. 28, в котором R^5 представляет собой водород.

30. Способ по одному или более из пп. 23-29, в котором кислота представляет собой органическую кислоту.

31. Способ по одному или более из пп. 23-30, в котором кислота представляет собой карбоновую кислоту, содержащую от 1 до 22 атомов углерода.

32. Применение соединения по одному или более из пп. 1-22 в качестве антиагломеранта для газовых гидратов.

33. Применение по п. 32, где дозировка соединения по одному или более из пп. 1-22 составляет от 0,01 до 5% по объему (в расчете на объем водной фазы).

34. Способ ингибирования агломерации газовых гидратов, который включает добавление соединения по одному или более из пп. 1-22 к текучей среде, содержащей газ и воду.

35. Способ по п. 34, в котором дозировка соединения по одному или более из пп. 1-22 составляет от 0,01 до 5% по объему (в расчете на объем водной фазы).

36. Текучая среда, содержащая газ, воду и масло и соль N -алкил- N' -(N'' , N''' -диалкиламмонийалкил)диамида дикарбоновой кислоты, представленную формулой (I), по любому из пп. 1-22.