

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202291578** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2022.09.28

(51) Int. Cl. *C09K 8/035* (2006.01)  
*C09K 8/52* (2006.01)  
*C10L 3/10* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2020.12.04

(54) **СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СМЕСИ ИНГИБИТОРОВ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОГИДРАТОВ  
АНТИАГЛОМЕРАНТОВ С ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ  
БЕНЗИЛАММОНИЯ**

(31) 62/946679; 17/099233

(32) 2019.12.11; 2020.11.16

(33) US

(86) PCT/EP2020/084718

(87) WO 2021/115969 2021.06.17

(71) Заявитель:

**КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД  
(СН)**

(72) Изобретатель:

**Лайнвебер Дирк (DE), Ворд Захари  
Томас (US), Хёфельманн Феликс  
(DE), Уайлд Джонатан (US), Круль  
Маттиас (DE)**

(74) Представитель:

**Фелицына С.Б. (RU)**

(57) Изобретение относится к композиции ингибитора газогидратов, включающей амфифил, имеющий гидрофобный хвост, соединенный с гидрофильной головной группой связующей частью, причем амфифил имеет общую формулу (1)  $[R^5-L-N(R^1)(R^2)(R^3)]^+X^-$ , в которой каждый из  $R^1$  и  $R^2$  независимо представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода; или при этом атом азота и группы  $R^1$  и  $R^2$  вместе образуют замещенную или незамещенную гетероциклическую группу;  $R^3$  отсутствует или присутствует в виде водорода или алкильной группы, имеющей от 1 до 8 атомов углерода, которая необязательно содержит гидроксигруппу или карбоксигруппу в положении 2; L представляет собой связующую часть, включающую необязательно замещенную гидрокарбильную группу, имеющую по меньшей мере два соседних атома углерода, по меньшей мере один гетероатом, выбранный из азота и кислорода, и необязательно один или несколько дополнительных гетероатомов;  $R^5$  представляет собой гидрокарбильную группу, имеющую от 6 до 22 атомов углерода; и  $X^-$  присутствует в виде аниона, когда присутствует  $R^3$ ; и катионное поверхностно-активное вещество, которое выбирают из четвертичных солей бензиламмония, имеющих, кроме бензильной группы, по меньшей мере одну  $C_8$ - $C_{18}$ -алкильную группу, связанную с атомом азота, и способу применения композиции ингибитора газогидратов.

**A1**

**202291578**

**202291578**

**A1**

## СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СМЕСИ ИНГИБИТОРОВ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОГИДРАТОВ АНТИАГЛОМЕРАНТОВ С ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ БЕНЗИЛАММОНИЯ

Настоящее изобретение относится к предотвращению закупорки газогидратами трубопроводов для нефти и природного газа, содержащих углеводороды с низкой температурой кипения и воду. Конкретнее изобретение относится к способу контроля за закупоркой газовыми гидратами путем добавления синергетически действующей смеси химических композиций.

Газовые гидраты обычно представляют собой твердые вещества, которые могут образовываться в текучей или по существу неподвижной жидкости в условиях определенных температуры и давления. Например, газовые гидраты могут образовываться во время добычи углеводородов из подземного пласта, в трубопроводах и другом оборудовании во время производственных операций. Гидраты могут препятствовать или полностью блокировать поток углеводородов или другой жидкости, протекающей по таким трубопроводам. Такие блокировки не только могут сократить или остановить производство, причем потеря производства потенциально оценивается в миллионы долларов, но также могут быть очень трудными и опасными для посредничества. При неправильном обращении газовые гидраты могут быть летучими и даже взрывоопасными, что потенциально может привести к разрыву трубопроводов, повреждению оборудования, опасности для работников и нанесению ущерба окружающей среде. Газовые гидраты могут образовываться, когда молекулы воды соединяются вместе после контакта с некоторыми «гостевыми» молекулами газа или жидкости. Водородная связь может привести к образованию молекулами воды правильной структуры решетки, подобной клетке, которая стабилизируется гостевыми молекулами газа или жидкости, захваченными внутри структуры решетки. Полученная кристаллическая структура может выпадать в осадок в виде твердого газового гидрата. Молекулы-гости могут включать любое количество молекул, таких как, например, диоксид углерода, водород и низкомолекулярные углеводороды, включая метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, н-пентан, изопентан и т.п., и комбинации таких газов, как, например, природный газ.

Существуют два основных метода преодоления или контроля проблем с газогидратами, а именно термодинамические и низкодозируемые ингибиторы гидратов (LDHI). Традиционно для предотвращения образования таких гидратов используются термодинамические ингибиторы гидратов, такие как метанол или один из гликолей. Такие

термодинамические ингибиторы эффективны на 5-50% (или выше) относительно количества воды. Так как нефтяные компании выявляют новые возможности добычи в глубоководных районах, общая добыча газа/нефти/воды также увеличивается. Использование термодинамических ингибиторов в этих областях применения практически неосуществимо из-за логистических ограничений подачи и перекачки таких огромных количеств жидкостей в зачастую отдаленные места.

LDHI могут преодолеть такие логистические ограничения. Существует две широкие категории LHDI: кинетические ингибиторы гидратов (КНИ) и антиагломеранты (АА). Кинетические ингибиторы гидратов идентифицированы как предотвращающие образование гидратов, так что жидкости могут быть перекачаны до того, как произойдет катастрофическое образование гидратов. Кинетические ингибиторы предотвращают или задерживают зарождение кристаллов гидрата и нарушают рост кристаллов. Кинетические ингибиторы гидратов содержат части, схожие с ранее упомянутыми молекулами газа. Полагают, что кинетические ингибиторы препятствуют росту кристаллов гидрата, внедряясь в растущие кристаллы гидрата, посредством чего нарушают дальнейший рост кристаллов гидрата. Растущие кристаллы гидрата могут завершить каркас путем объединения с частичными гидратоподобными каркасами вокруг частей кинетического ингибитора гидрата, содержащих гидратоподобные группы. КНИ эффективны в присутствии или в отсутствие жидкой углеводородной фазы, но они, как правило, менее эффективны при предотвращении образования гидратов при повышении рабочего давления. Примеры кинетических ингибиторов гидратов включают поли(N-метилакриламид), поли(N,N-диметилакриламид), поли(N-этилакриламид), поли(N,N-диэтилакриламид), поли(N-метил-N-винилацетамид), поли(2-этилоксазолин), поли(N-винилпирролидон), поли(N-винилкапролактан) и сополимеры, включающие соответствующие мономеры.

Кроме кинетических ингибиторов гидратов существует второй общий тип LDHI – так называемые антиагломеранты. В то время как КНИ работают, задерживая или даже предотвращая рост кристаллов газовых гидратов, и могут функционировать как «антизародышеобразователи», антиагломеранты позволяют гидратам образовываться, но диспергируют их в форме мелких частиц, известных как гидратная суспензия. АА предотвращают агломерацию гидратов и последующее их накопление в более крупные агрегаты, способные образовывать пробки. Часто антиагломеранты препятствуют прилипанию к стенке трубы некогда образовавшихся более мелких кристаллов газогидрата.

В отличие от кинетических ингибиторов гидратов, антиагломеранты эффективны

только в присутствии нефтяной фазы. Нефтяная фаза обеспечивает транспортную среду для гидратов, которые называют гидратными суспензиями, так что общая вязкость среды поддерживается низкой, и она может транспортироваться по трубопроводу. Таким образом, кристаллы гидрата, образовавшиеся в каплях воды, предотвращаются от агломерации в более крупную кристаллическую массу.

Группой химических веществ, которые, как доказано, предотвращают агломерацию кристаллов гидрата, составляют соли четвертичного аммония, имеющие по меньшей мере три алкильные группы с четырьмя или пятью атомами углерода и длинноцепную углеводородную группу, содержащую 8-20 атомов, как, например, бромид трибутилгексадецилфосфония и бромид трибутилгексадециламмония.

Соответственно, в US-5460728 описывается способ ингибирования образования гидратов, включающий добавление алкилированных соединений аммония, фосфония или сульфония, имеющих в своих молекулах три или четыре алкильные группы, по меньшей мере три из которых выбраны независимо из группы линейных или разветвленных алкилов, имеющих по меньшей мере четыре и предпочтительно четыре-шесть атомов углерода, в поток, содержащий низкокипящие углеводороды и воду. В то время как трибутилдециламмонийбромид показывает превосходную эффективность, метильные аналоги, такие как, например, триметилдодециламмонийбромид, неэффективны.

Подобным образом, в US-5648575 описывается способ ингибирования закупорки трубопровода, включающий добавление алкилированных соединений аммония, фосфония или сульфония, имеющих три или четыре заместителя в своих молекулах, по меньшей мере два из которых выбраны независимо из группы линейных или разветвленных алкилов, имеющих по меньшей мере четыре атома углерода, и третий представляет собой органическую часть, имеющую по меньшей мере 4 атома, в поток, содержащий низкокипящие углеводороды и воду.

В US-5879561 описывается способ ингибирования закупорки трубопровода, включающий добавление алкилированных соединений аммония или фосфония, имеющих четыре алкильные группы, две из которых представляют собой независимо линейные или разветвленные алкилы, имеющие четыре или пять атомов углерода, и еще две из которых представляют собой независимо органические части, имеющие по меньшей мере восемь атомов углерода как, например, в бромиде дибутилдикокоиламмония, в поток, содержащий углеводороды, имеющие от 1 до 8 атомов углерода, и воду.

В WO-02/066785 раскрывается способ ингибирования образования гидратов углеводородов, включающий контактирование композиции, включающей ониевое соединение и соль амина, со смесью, включающей воду и углеводород. Ониевое

соединение включает две группы, выбранные из линейных или разветвленных алкилов, содержащих цепь из по меньшей мере 4 атомов углерода, и органическую часть, содержащую цепь из по меньшей мере 4 атомов углерода. Для соединений аммония четвертый остаток выбирают из Н, алкильной, арильной, алкиларильной, алкениларильной или алкенильной группы, предпочтительно имеющей от примерно 1 до примерно 20 атомов углерода. Это включает, например, соли дибутилдидодециламмония. Соли аминов включают амины с общим числом атомов углерода двенадцать или меньше, предпочтительно девять или меньше, в определенной молекуле, нейтрализуемые низшей карбоновой кислотой, имеющей четыре или меньше атомов углерода, и неорганическими кислотами.

В US-6369004 описывается кинетическое ингибирование образования газовых гидратов с использованием полимеров на основе малеинового ангидрида, взаимодействующего с одним или несколькими аминами. Такие полимеры также можно использовать вместе с различными другими веществами, называемыми синергистами, включая соли тетрабутиламмония, соли тетрапентиламмония, оксид трибутиламина, оксид трипентиламина, цвиттерионные соединения, имеющие по меньшей мере одну бутильную или пентильную группу на атоме азота четвертичного аммония, такие как  $\text{Bu}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ . Однако кинетические ингибиторы неэффективны, когда давление в трубопроводе повышается.

Другую группу химических веществ, которые, как доказано, эффективно предотвращают агломерацию кристаллов гидрата, составляют амфифильные производные карбоновых кислот, включающие липофильную алкильную цепь и третичную аминогруппу, соответственно аммониевую группу.

В WO 2012/082815 раскрываются композиции, включающие бета-аминоэфирные поверхностно-активные вещества и их аммониевые соли в качестве антиагломерантов. Бета-аминоэфирные поверхностно-активные вещества можно получить путем нуклеофильного присоединения 3-(диалкиламино)пропиламина к эфиру акриловой кислоты и последующей нейтрализации аминогруппы минеральной кислотой или карбоновой кислотой, соответственно, кватернизации аминогруппы.

В WO 2013/089802 раскрываются композиции, включающие соли бета-аминоамидных поверхностно-активных веществ, и их применение в качестве антиагломерантов для уменьшения или ингибирования образования газовых гидратов. Бета-аминоамиды можно получить путем нуклеофильного присоединения амина, такого как, например, дибутиламин, к акриловой кислоте с последующим амидированием жирным амином и последующей нейтрализацией аминогруппы минеральной кислотой

или карбоновой кислотой, соответственно кватернизацией.

В WO 2016/069987 раскрываются композиции ингибиторов гидратов, включающие цвиттерсионные или катионные аммониевые поверхностно-активные вещества. Ингибиторы гидратов можно получить взаимодействием акриловой кислоты с жирным амином и N,N-диалкиламиноалкиламином с последующей кватернизацией или нейтрализацией аминогруппы.

В WO 2017/184115 раскрываются композиции и способы использования таких композиций для ингибирования образования агломератов газовых гидратов, причем композиции можно охарактеризовать как продукты взаимодействия (1) диалкиламиноалкиламина и (2) первого промежуточного продукта, образующегося в качестве продукта взаимодействия одной или нескольких ненасыщенных карбоновых кислот или сложных эфиров, содержащих алкеновую цепь (например, акрилатов), и амина, который можно дополнительно ввести во взаимодействие с (3) одним или несколькими алкилирующими агентами.

В US-7381689 описываются способ и используемая в нем амидная композиция для ингибирования, замедления, смягчения, уменьшения, контроля и/или задержки образования гидратов углеводородов или агломератов гидратов в технологическом потоке. Способ включает добавление по меньшей мере одного амидного соединения в технологический поток, где соединение может быть смешано с другим соединением, выбранным из аминоспиртов, сложных эфиров, солей четвертичного аммония, фосфония или сульфония, бетаинов, оксидов аминов, других амидов, простых солей аминов и их комбинаций.

Однако сохраняется потребность в ингибиторах гидратов, которые эффективно предотвращают агломерацию гидратов в процессах транспортировки и обработки нефти и газа. Было бы желательно идентифицировать ингибиторы гидратов, которые эффективны при более низких дозировках и которые особенно эффективны при высоких давлениях и/или низких температурах, таких как встречающиеся при добыче на глубоководье и/или при высоком обводнении.

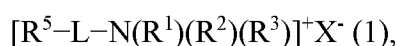
Кроме того, так как большинство ингибиторов газовых гидратов являются амфифильными веществами, они имеют потенциал эмульгирования нефти в попутно добываемой воде, что часто оказывает негативное воздействие на действующую систему, к которой они применяются. Соответственно, склонность к эмульсии является важным вторичным свойством, поскольку совместно производимые текучие среды (нефть для продажи и вода для утилизации) нужно быстро разделять как только они оказываются наверху, обычно в течение 30 минут, если не предпочтительно за меньшее время,

например, в течение 10 и даже предпочтительнее в течение 5 минут. Скорость разделения является критической, потому что, если она недостаточно высокая, это может вызвать остановку добычи, чтобы дать время для разделения; влажность нефти должна быть сведена к минимуму, поскольку обычно существуют ограничения на количество воды, которое может оставаться в товарной нефти, и, наконец, добытая вода имеет низкий предел количества нефти, которая может оставаться в ней, в значительной степени из-за ее возможного удаления за борт обратно в окружающую среду.

Неожиданно обнаружено, что действие композиции ингибитора газовых гидратов, включающей амфифил, который имеет N,N-диалкиламиногруппу, соединенную с гидрофобным хвостом через связующую часть, которая представляет собой необязательно замещенную гидрокарбильную группу, включающую по меньшей мере один атом азота и/или кислорода, будет синергетически усиливаться по ее эффективности в качестве ингибитора газогидратов при использовании вместе с катионным поверхностно-активным веществом. Соответственно, такая комбинация позволяет снизить общую степень обработки. Кроме того, такая комбинация обеспечивает дополнительные неожиданные преимущества по производительности, которые также оказывают благоприятное влияние на работающую систему, к которой применяются ингибиторы газогидратов, включая меньшее количество проблем, вызываемых пенообразованием и качеством добываемой воды. Конкретно обнаружено, что такая комбинация приводит к улучшению свойств в отношении отделения воды, включая сокращение времени для достижения значительного отделения воды и уменьшение абсолютного количества воды, остающейся эмульгированной в добытой совместно нефти. Это уменьшает необходимость дальнейшей химической обработки для отделения эмульгированной воды от нефти перед ее экспортом в течение ограниченного времени, доступного после того, как жидкости находятся наверху и нуждаются в обработке, и часто делает дальнейшую химическую обработку ненужной. Кроме того, обнаружено, что такая комбинация способна работать при более высоком обводнении, чем было возможно ранее при применении одного ингибитора гидратов, т.е. комбинация амфифила с катионным поверхностно-активным веществом расширяет диапазон обводнений, которые можно обрабатывать в случае образования гидратов.

В первом аспекте настоящее изобретение относится к композиции ингибитора газогидратов, включающей

А) от 5 до 95 мас.% амфифила, имеющего гидрофобный хвост, соединенный с гидрофильной головной группой связующей частью, причем амфифил имеет общую формулу (1)



в которой

каждый из  $R^1$  и  $R^2$  независимо представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода; или при этом атом азота и группы  $R^1$  и  $R^2$  вместе образуют замещенную или незамещенную гетероциклическую группу;

$R^3$  отсутствует или присутствует в виде водорода или алкильной группы, имеющей от 1 до 8 атомов углерода, которая необязательно содержит гидроксигруппу или карбоксигруппу в положении 2;

L представляет собой связующую часть, включающую необязательно замещенную гидрокарбильную группу, имеющую по меньшей мере 2 соседних атома углерода, по меньшей мере один гетероатом, выбранный из азота и кислорода, и необязательно один или несколько дополнительных гетероатомов;

$R^5$  представляет собой гидрокарбильную группу, имеющую от 6 до 22 атомов углерода; и

X присутствует в виде аниона, когда присутствует  $R^3$ ;

B) от 5 до 95 мас.% катионного поверхностно-активного вещества, которое выбирают из четвертичных солей бензиламмония, имеющих, кроме бензильной группы, по меньшей мере одну  $C_8$ - $C_{18}$ -алкильную группу, связанную с атомом азота.

Во втором аспекте настоящее изобретение относится к способу ингибирования образования агломератов и/или пробок из газогидратов, включающему приведение системы, содержащей углеводороды и воду, подверженные образованию газогидратов, в контакт с композицией согласно первому аспекту изобретения.

В третьем аспекте настоящее изобретение относится к применению композиции согласно первому аспекту изобретения для ингибирования образования и/или пробок из агломератов газогидратов в системе, содержащей углеводороды и воду.

В четвертом аспекте настоящее изобретение относится к способу улучшения характеристик ингибитора гидратов амфифила (A), имеющего общую формулу (1), приведенную выше, включающему добавление к амфифилу (A) катионного поверхностно-активного вещества (B), которое выбирают из четвертичных солей бензиламмония, имеющих бензильную группу и по меньшей мере одну  $C_8$ - $C_{18}$ -алкильную группу, связанную с атомом азота.

В пятом аспекте настоящее изобретение относится к применению катионного поверхностно-активного вещества (B), которое выбирают из четвертичных солей бензиламмония, имеющих бензильную группу и по меньшей мере одну  $C_8$ - $C_{18}$ -алкильную группу, связанную с атомом азота, для улучшения эффективности ингибитора гидратов амфифила (A), имеющего общую формулу (1), приведенную выше.



В шестом аспекте настоящее изобретение относится к смеси углеводородов и воды, включающей композицию по первому аспекту изобретения, причем смесь имеет пониженную склонность к образованию агломератов гидратов углеводородов в условиях гидратообразования.

Кроме амфифила (А) и катионного поверхностно-активного вещества (В) композиция ингибитора газогидрата согласно изобретению может необязательно содержать до 30 мас.% дополнительного поверхностно-активного вещества (С), которое отличается от А) и В).

Термин «характеристики ингибитора гидратов» включает способность обеспечивать усиленную антиагломерацию и/или усиленное ингибирование, замедление, смягчение, уменьшение, контроль, задержку и/или подобное агломерации гидратов и/или гидратообразующих соединений. В некоторых воплощениях агломерацию гидратов и/или гидратообразующих соединений (и т.п.) можно уменьшить и/или ингибировать в большей степени, чем это достигается при использовании компонентов ингибитора гидратов по отдельности.

Синергетически улучшенное ингибирование гидратов означает, что эффективность ингибирования гидратов комбинации компонентов А и В выше, чем сумма действия каждого из компонентов при использовании по отдельности. Это означает, что либо эффективность ингибитора гидратов, полученная с помощью комбинации соединений (А) и (В), больше, чем ожидаемая от суммы отдельных компонентов при использовании отдельно; или, с другой стороны, заданная эффективность ингибитора гидратов достигается при более низкой мощности дозы комбинации компонентов (А) и (В), чем при использовании каждого из отдельных компонентов по отдельности. Наличие или отсутствие синергизма между компонентами А) и В) определяется уменьшенной мощностью дозы, необходимой для предотвращения агломерации газогидрата, по сравнению с мощностью дозы, требуемой для каждого из отдельных компонентов. Часто снижение мощности дозы составляет от 5 до 70 мас.%, предпочтительно от 10 до 40 мас.% и наиболее предпочтительно от 20 до 35 мас.%, как, например, от 5 до 40 мас.%, или от 5 до 35 мас.%, или от 10 до 50 мас.%, или от 10 до 35 мас. %, или от 20 до 70 мас.%, или от 20 до 40 мас.%. С другой стороны, или в дополнение к вышесказанному, синергетический эффект между компонентами А) и В) можно определить путем сравнения вторичных свойств, таких как склонность к образованию эмульсии, и конкретнее, свойств по отделению воды в совместно полученной смеси нефти и воды. Комбинация компонентов А) и В) приводит к более быстрому и полному отделению воды, чем получают, когда используют отдельно один из компонентов.

Термины «гидрат» и «газовый гидрат» используются взаимозаменяемо и относятся к газовой смеси в клатрате воды; т.е. они относятся к прочной связанной водородом сети молекул воды, инкапсулирующей молекулы газа с образованием клеткообразной структуры или гидрата, который также известен как клатрат. В частности, термины относятся к гидратам, образованным низкомолекулярными углеводородами. Подобным образом, термины «ингибитор гидратов» и «ингибитор газовых гидратов» используются взаимозаменяемо, относясь к добавкам, ингибирующим, замедляющим, смягчающим, уменьшающим, контролирующим и/или задерживающим образование гидратов и/или агломератов гидратов и/или пробок.

#### АМФИФИЛ (А)

Компонент (А) композиции ингибитора гидратов согласно изобретению содержит амфифил, имеющий общую формулу (1), в которой липофильный хвост  $R^5$ , который представляет собой гидрокарбильную группу, имеющую 6-22 атома углерода, соединен связующей частью L с гидрофильной головной группой, которая включает N,N-диалкиламиногруппу  $-N(R^1)(R^2)$ , где  $R^1$  и  $R^2$  представляют собой  $C_1$ - $C_5$ -алкильные группы или вместе с атомом азота, к которому они присоединены, образуют замещенную или незамещенную гетероциклическую группу, и где N,N-диалкиламиногруппа может находиться в форме соединения аммония. При использовании в настоящем описании термин «связующая часть» относится к любой части компонента (А) ингибитора гидрата, которая обеспечивает интервал между липофильным хвостом  $R^5$  и гидрофильной головной группой  $-[N(R^1)(R^2)(R^3)]^+X^-$ .

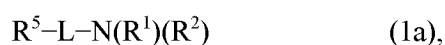
Предпочтительно липофильный хвост  $R^5$  амфифила (А) представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую 6-22 атома углерода, и особенно предпочтительно имеющую 8-20 атомов углерода, как, например, 6-18 атомов углерода или 8-22 атома углерода. Предпочтительные алкильные и алкенильные группы могут быть линейными, разветвленными или циклическими и/или их любой комбинацией. Предпочтительными алкильными и алкенильными остатками  $R^5$  являются октил, нонил, децил, ундецил, додецил, тридецил, тетрадецил, гексадецил, октадецил, эйкозил, додеценил, тетрадеценил, гексадеценил, октадеценил, эйкозенил и их смеси. Алкильные и алкенильные группы  $R^5$  могут быть природного или синтетического происхождения. В некоторых воплощениях амфифил может включать один или несколько дополнительных липофильных хвостов, например алкильные или алкенильные остатки, происходящие от заместителей связующей части L.

Предпочтительные заместители  $R^1$  и  $R^2$  представляют собой алкильные остатки, имеющие от 3 до 5 атомов углерода, и особенно предпочтительными являются остатки,

имеющие 4 атома углерода. Алкильные остатки  $R^1$  и  $R^2$  могут быть линейными, или, когда они имеют по меньшей мере три атома углерода, они могут быть разветвленными. Предпочтительно они являются линейными. Примерами алкильных остатков  $R^1$  и  $R^2$  являются метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил и изопентил. Предпочтительными среди них являются н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил и изопентил. Особенно предпочтительными являются н-бутил, изобутил, трет-бутил. Алкильные остатки  $R^1$  и  $R^2$  могут быть одинаковыми или они могут быть различными. Предпочтительно они являются одинаковыми. В особенно предпочтительном воплощении полярная головная группа представляет собой N,N-дибутиламиногруппу.

Атом азота вместе с  $R^1$  и  $R^2$  может образовывать цикл. Когда атом азота вместе с  $R^1$  и  $R^2$  образует замещенную или незамещенную гетероциклическую группу, такую группу можно рассматривать как «азотсодержащий гетероцикл». Азотсодержащий гетероцикл может обозначать необязательно замещенные, полностью насыщенные или ненасыщенные, моноциклические или бициклические, ароматические или неароматические группы, имеющие по меньшей мере один атом азота в по меньшей мере одном цикле, и предпочтительно 5 или 6 атомов в каждом цикле. Азотсодержащий гетероцикл также может содержать 1 или 2 атома кислорода или 1 или 2 атома серы в цикле. Примеры азотсодержащих гетероциклов включают пиррол, пирролин, пирролидин, пиперидин, пиразол, пиразолин, пиразолидин, имидазол, имидазолин, имидазолидин, триазол, изоксазол, изоксазолин, изоксазолидин, оксазол, оксазолин, оксазолидин, тиазол, изотиазол, оксадиазол, оксатриазол, диоксазол, оксатиазол, пиридин, пиридазин, пиримидин, пиразин, пиперазин, триазин, оксазин, оксатиазин, изоксазин, оксадиазин, морфолин, азепан, азепин, капролактамы или хинолин. При замещении примеры заместителей включают одну или несколько из следующих групп:  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил,  $C_2$ - $C_{20}$ -алкенил, арил, аралкил, гидроксильный, ацил, ацилокси, алкокси, алкенокси, арилокси, галоген, амино, нитро, циано, сложноэфирные и простые эфирные.

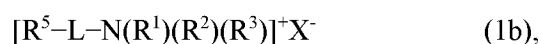
В первом предпочтительном воплощении полярная головная группа амфифила (A) согласно формуле (1) представляет собой третичную аминогруппу, имеющую, кроме связи со связывающей частью, заместители  $R^1$  и  $R^2$ , в то время как  $R^3$  и  $X^-$  отсутствуют. В таком воплощении амфифил (A) представляет собой амин формулы (1a)



в которой L,  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^5$  имеют значения, указанные выше.

Во втором предпочтительном воплощении полярная головная группа амфифила (A) согласно формуле (1) представляет собой соединение аммония, в котором  $R^3$  и  $X^-$

присутствуют. В таком воплощении амфифил (А) представляет собой соединение аммония формулы (1b)



в которой

L, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> и R<sup>5</sup> имеют значения, указанные выше;

R<sup>3</sup> представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 8 атомов углерода, необязательно содержащую гидроксигруппу или карбоксигруппу в положении 2; и

X<sup>-</sup> представляет собой анион.

В предпочтительном воплощении R<sup>3</sup> представляет собой водород. Таковую аммониевую соль можно получить взаимодействием описанной выше четвертичной аминогруппы -N(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>) формулы (1a) с кислотой. Кислота может быть органической или неорганической. Предпочтительными неорганическими кислотами являются галогеноводородные кислоты, подобные HCl, HBr и HI; серная кислота, фосфорная кислота, фосфористая кислота, азотная кислота или их комбинация. Предпочтительными органическими кислотами являются карбоновые кислоты, сульфоновые кислоты и фосфоновые кислоты, как, например, муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, масляная кислота, акриловая кислота, метакриловая кислота, гликолевая кислота, пиваловая кислота, яблочная кислота, малеиновая кислота, янтарная кислота, тиогликолевая кислота, метансульфоновая кислота, п-толуолсульфоновая кислота, подобные кислоты и их любая комбинация.

Предпочтительно X<sup>-</sup> выбирают из ионов гидроксида, карбоксилата, галогенида, сульфата, нитрита, нитрата, органического сульфоната, фосфата, органического фосфоната и их комбинаций. Подходящие галогенид-ионы включают, без ограничения, фторид, хлорид, бромид, иодид и их комбинации. Подходящие карбоксилаты включают анионы, происходящие из карбоновых кислот, имеющих от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее имеющих от 2 до 12 атомов углерода и особенно предпочтительно имеющих от 3 до 6 атомов углерода, как, например, имеющих от 1 до 12 или от 1 до 6 или от 2 до 20 или от 2 до 6 или от 3 до 20 или от 3 до 12 атомов углерода. В предпочтительном воплощении карбоновая кислота является алифатической. Предпочтительные алифатические карбоновые кислоты могут быть линейными или разветвленными; они могут быть насыщенными или ненасыщенными. Примерами особенно предпочтительных карбоксилатов являются формиат, ацетат, пропионат, бутират, пентаноат, гексаноат, акрилат, метакрилат, гликолят, малонат, сукцинат, трифторацетат и их смеси. Особенно предпочтительный анион X<sup>-</sup> выбирают из карбоксилата, галогенида, акрилата,

метакрилата и их комбинаций; наиболее предпочтительным  $X^-$  является акрилат. В особенно предпочтительном воплощении  $X^-$  представляет собой анион кислоты, используемой для протонирования аминогруппы.

В другом предпочтительном воплощении  $R^3$  представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 8 атомов углерода. В некоторых воплощениях, когда  $R^3$  имеет 2 или больше атомов углерода,  $R^3$  может быть замещен гидроксигруппой или карбоксильной группой в положении 2 алкильной группы. Такое четвертичное аммониевое соединение, в котором  $R^3$  представляет собой алкильную группу, можно получить взаимодействием описанной выше третичной аминогруппы  $-N(R^1)(R^2)$  формулы (1a) с алкилирующим агентом. Кватернизирующий агент может включать алкилгалогениды, алкилсульфаты, оксалаты, карбонаты, гидрокарбилэпоксиды и их смеси. В некоторых воплощениях кватернизирующим агентом может являться сульфат, такой как диметилсульфат. В некоторых воплощениях кватернизирующим агентом может являться галогенид, такой как  $CH_3Cl$ . В некоторых воплощениях кватернизирующим агентом может являться карбонат, такой как диметилкарбонат. В некоторых воплощениях кватернизирующим агентом может являться эпоксид, такой как гидрокарбилэпоксид, такой как, например, оксид этилена, оксид пропилена, оксид бутилена и т.п. В некоторых воплощениях кватернизирующим агентом может являться акриловая кислота или метакриловая кислота. Особенно предпочтительные алкилирующие агенты включают метилхлорид, метилбромид, метилиодид, этилхлорид, этилбромид, этилиодид, диметилсульфат, диэтилсульфат и любую их комбинацию. В предпочтительном воплощении  $X^-$  представляет собой анион, образовавшийся при взаимодействии алкилирующего агента с аминогруппой, такой как, например, хлорид, бромид, иодид, метосульфат, этосульфат и т.п. и любая их комбинация. В особенно предпочтительном воплощении  $R^3$  представляет собой метильную группу.

Связующая часть L определяется как часть амфифила (A) согласно формуле (1), которая соединяет гидрофильную головную группу  $-N(R^1)(R^2)$ , соответственно  $-[N(R^1)(R^2)(R^3)]^+X^-$ , с липофильным хвостом  $R^5$ . Связующая часть L содержит соединяющую цепь, которая основывает непосредственную связь между гидрофильной головной группой  $-N(R^1)(R^2)$ , соответственно  $-[N(R^1)(R^2)(R^3)]^+X^-$ , и липофильным хвостом  $R^5$ , и которая может иметь заместители, присоединенные к ней. Соединяющая цепь состоит из атомов углерода, по меньшей мере одного гетероатома, выбранного из кислорода и азота, и, необязательно, одного или нескольких дополнительных гетероатомов. Атомы, образующие соединяющую цепь, далее будут называться связующими элементами. Для ясности, соединяющая цепь не включает в себя никаких заместителей. В случае, если связующая часть L представляет собой гидрокарбильную

группу, имеющую по меньшей мере 2 соседних атома углерода, по меньшей мере один гетероатом, выбранный из азота и кислорода, необязательно один или несколько дополнительных гетероатомов, и не содержит никаких заместителей, связующая часть L и соединяющая цепь являются одним и тем же.

Связующая часть L может вместо этого или кроме этого характеризоваться как необязательно замещенная гетероалифатическая цепь. Гетероалифатическая цепь означает, что связь между липофильным хвостом  $R^5$  и гидрофильной головной группой  $-N(R^1)(R^2)$ , соответственно  $-[N(R^1)(R^2)(R^3)]^+X^-$ , включает линейную или разветвленную цепь, состоящую из атомов углерода, которая прерывается по меньшей мере одним гетероатомом, выбранным из кислорода и азота, и необязательно одним или несколькими дополнительными гетероатомами, выбранными из азота, кислорода, фосфора и серы. В предпочтительном воплощении по меньшей мере один из одного или нескольких дополнительных гетероатомов, прерывающих необязательно замещенную гетероалифатическую цепь, представляет собой атом азота или кислорода.

Связующая часть L может иметь гетероатомы, присоединенные к одному или нескольким его углеродным связующим элементам, но не более одного гетероатома на углеродный связующий элемент. Предпочтительно гетероатомы, присоединенные к соединяющей цепи, являются частью функциональной группы, такой как, например, гидроксильная, карбонильная или карбоксиметильная группа. Кроме того, к атомам углерода и/или азота соединяющей цепи могут присоединяться алкильные группы и особенно алкильные группы, имеющие 1-6 атомов углерода.

В предпочтительном воплощении соединяющая цепь содержит от 4 до 20, предпочтительнее 5-14 и особенно предпочтительно 6-10 связующих элементов, как, например, от 4 до 14 или от 4 до 12 или от 5 до 20 или от 5 до 12 или от 6 до 20 или от 6 до 14 связующих элементов. В другом предпочтительном воплощении связующая часть L имеет в целом от 5 до 100, предпочтительнее от 6 до 50 и особенно предпочтительно от 6 до 20 атомов (атомы углерода и гетероатомы, но исключая атомы водорода), как, например, от 5 до 50 или от 5 до 20 или от 6 до 100 атомов. Для подсчета количества атомов в связующей части и также в соединяющей цепи необходимо определить границу между  $R^5$  и связующей частью L. Начиная с липофильного хвоста  $R^5$ , который представляет собой гидрокарбильную группу, не содержащую гетероатомы, связующая часть начинается в положении, где находится или первый гетероатом или атом углерода, который замещен группой, включающей по меньшей мере один гетероатом.

В некоторых воплощениях атом азота, являющийся частью связующей части, является частью амина, полиамина, аммониевой или полиаммониевой, амидной и/или

имидной группы. Дополнительный гетероатом или гетероатомы, которые могут являться частью соединяющей цепи, могут являться частью простой эфирной, полиэфирной, амина, полиамино, аммониевой или полиаммониевой группы. В других воплощениях такой(ие) дополнительный(е) гетероатом(ы) может(могут) являться частью функциональной группы, такой как, например, сложноэфирная, амидная и/или имидная группа. В таких воплощениях атом углерода карбонильной группы и гетероатом в соединяющей цепи оба составляют элементы гетероалифатической цепи. В особенно предпочтительном воплощении связующая часть содержит по меньшей мере один дополнительный атом азота в форме амина или амидной группы.

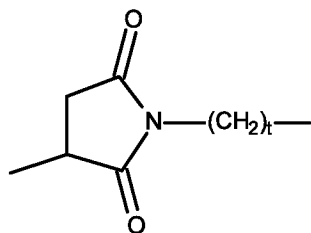
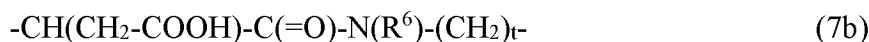
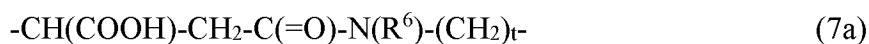
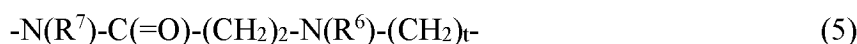
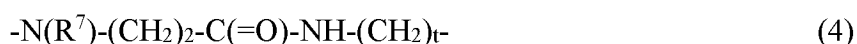
В некоторых воплощениях один или несколько гетероатомов могут присоединяться к соединяющей цепи в качестве заместителя, например, гидроксигруппы, аминогруппы, карбоксильной группы или карбоксилатной группы.

Соединяющая цепь может вместо этого или кроме того характеризоваться как гетероалифатическая цепь, которая может быть насыщенной или ненасыщенной, в которой одна или несколько несмежных  $\text{CH}_2$ -групп заменены гетероатомом, выбранным из азота, кислорода, серы и фосфора. Гетероатом может являться частью функциональной группы. Предпочтительные функциональные группы выбирают из  $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}^6)-$ ,  $-\text{N}(\text{R}^7)-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{N}(\text{R}^6)-$ ,  $-(\text{R}^7)\text{N}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-(\text{SO})-$  или  $-(\text{SO}_2)-$ , где  $\text{R}^6$  представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, предпочтительнее имеющую 3-5 атомов углерода и особенно предпочтительно имеющую 4 атома углерода, и в которых аминогруппы могут находиться в форме их аммониевого соединения, и  $\text{R}^7$  представляет собой водород или органическую часть, имеющую от 1 до 20 атомов углерода. Особенно предпочтительным  $\text{R}^7$  является алкильная группа, имеющая от 1 до 20 атомов углерода.

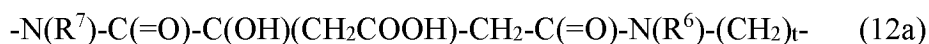
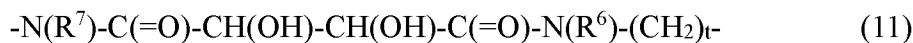
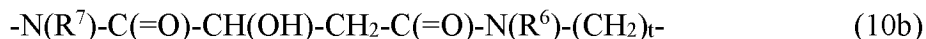
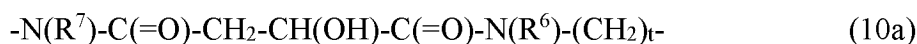
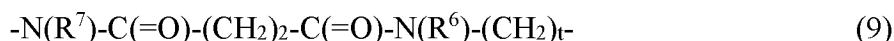
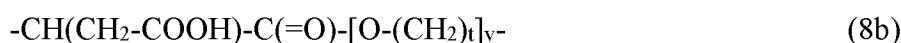
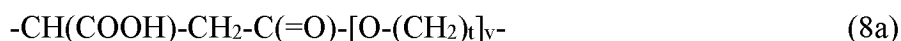
Соответственно, соединяющая цепь может включать одну или несколько алифатических групп, имеющих 2-10, предпочтительно 3-6 и особенно предпочтительно 2-4 соседних атома углерода, которые соединены друг с другом и/или гидрофобным хвостом с помощью гетероатома или функциональной группы, включающей гетероатом, при этом по меньшей мере один гетероатом является атомом азота или кислорода. Примерами предпочтительных функциональных групп являются  $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}^6)-$ ,  $-\text{N}(\text{R}^7)-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{N}(\text{R}^6)-$ ,  $-(\text{R}^7)\text{N}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-(\text{SO})-$  и  $(\text{SO}_2)-$ , где  $\text{R}^6$  и  $\text{R}^7$  имеют значения, указанные выше. Предпочтительными алифатическими группами являются алкиленовые группы, такие как, например, любая одна или несколько из этилена, пропилена, бутилена, пентилена, гексилена, гептилена, октилена, нонилена, децилена. В особенно предпочтительном воплощении связующая часть включает один или несколько

гидрокарбильных сегментов, причем каждый имеет 2-4 атома углерода, причем сегменты соединены гетероатомом, выбранным из O и N, или функциональной группой, включающей по меньшей мере один из таких гетероатомов. Предпочтительными функциональными группами являются сложноэфирные и амидные, причем амидные являются особенно предпочтительными.

В некоторых предпочтительных воплощениях липофильный хвост  $R^5$  может соединяться с гидрофильной головной группой  $-N(R^1)(R^2)$ , соответственно  $-[N(R^1)(R^2)(R^3)]^+X^-$ , через связующую часть L, выбранную из химических структур (2) – (12b):



(7c)



в которых

t равен 2, 3 или 4;

v равен целому числу от 1 до 30 и предпочтительно от 1 до 10;

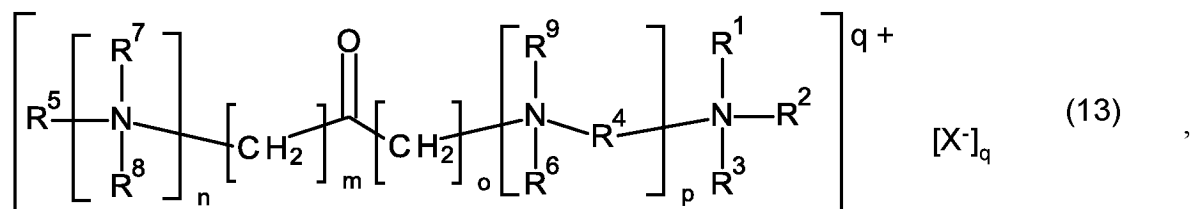
$R^6$  представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, предпочтительнее имеющую 2-4 атома углерода и особенно предпочтительно имеющую 4 атома углерода;



$R^7$  представляет собой водород или органическую часть, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, и предпочтительнее водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода; и

причем аминогруппы могут находиться в форме их аммониевых соединений.

В предпочтительном воплощении настоящего изобретения амфифил (A) представляет собой амидоамин согласно общей формуле (13)



в которой

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  и  $X^-$  имеют общие значения, указанные выше для формулы (1) и ее предпочтительных воплощений;

$R^4$  выбирают из  $-(CH_2)_t-$ ,  $-[(CH_2-CHR^{10})_s]-$ ,  $-(CH_2-CHR^{10}O)_u-(CH_2)_t-$  и их комбинаций;

$R^6$  представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, предпочтительнее имеющую 1-4 атома углерода, и особенно предпочтительно представляет собой водород, метильную или бутильную группу;

$R^7$  представляет собой водород или органическую часть, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, и предпочтительнее водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода;

$R^8$  отсутствует или присутствует в виде водорода или алкильной группы, имеющей от 1 до 5 атомов углерода, предпочтительнее имеющей 1-4 атома углерода, и особенно предпочтительно представляющей собой метильную или бутильную группу, при условии, что когда  $m = 0$ ,  $R^8$  отсутствует;

$R^9$  отсутствует или присутствует в виде водорода или алкильной группы, имеющей от 1 до 5 атомов углерода, предпочтительнее имеющей 1-4 атома углерода, и особенно предпочтительно представляющей собой метильную или бутильную группу, при условии, что когда  $o = 0$ ,  $R^9$  отсутствует;

$R^{10}$  представляет собой алкильную группу, имеющую 1-4 атома углерода;

s равен 1, 2 или 3;

t равен 2, 3 или 4;

u равен целому числу от 1 до 10 и предпочтительно от 1 до 5;

n равен 0 или 1;

m равен 0 или 2;

o равен 0 или 2;

p равен 0 или целому числу от 1 до 5;

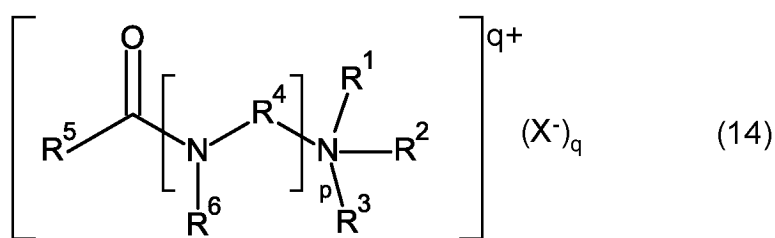
n+p равно целому числу от 1 до 6 и предпочтительно 1; и

q равен 0 или целому числу от 1 до 7, но не превышает сумму n + p + 1.

В предпочтительном воплощении сумма m + o в формуле 13 равна 2. В другом предпочтительном воплощении m, n и o в формуле 13 все равны 0.

Число анионов q зависит от присутствия R<sup>3</sup>, R<sup>8</sup> и/или R<sup>9</sup>. Например, когда R<sup>3</sup>, R<sup>8</sup> и R<sup>9</sup> отсутствуют, q равен 0; когда присутствует только один из R<sup>3</sup>, R<sup>8</sup> и R<sup>9</sup>, q равен 1; когда o равен 2, m равен 0, и R<sup>3</sup>, а также R<sup>9</sup> присутствуют во всех звеньях -N(R<sup>6</sup>)(R<sup>9</sup>)-R<sup>4</sup>-, q может быть равен p+1, т.е. он равен целому числу от 2 до 6, в зависимости от величины p.

В особенно предпочтительном воплощении амфифил (A) представляет собой амидоамин согласно общей формуле (14)



в которой

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> и X<sup>-</sup> имеют общие значения, указанные выше;

R<sup>4</sup> выбирают из -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>- и -[(CH<sub>2</sub>-CHR<sup>10</sup>)<sub>s</sub>]-, и предпочтительнее представляет собой -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-;

R<sup>6</sup> представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, и предпочтительнее представляет собой водород;

R<sup>10</sup> представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода;

p равен целому числу от 1 до 5;

s равен 1, 2 или 3;

t равен 2, 3 или 4 и наиболее предпочтительно t равен 3;

q равен 0, когда R<sup>3</sup> отсутствует, или q равен 1, когда R<sup>3</sup> присутствует.

Воплощение формулы (14) можно получить из формулы (13), в которой m, n и o все равны 0.

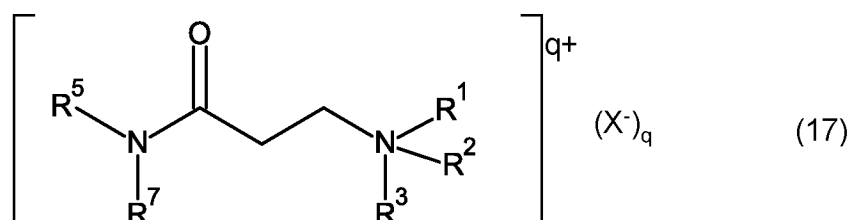
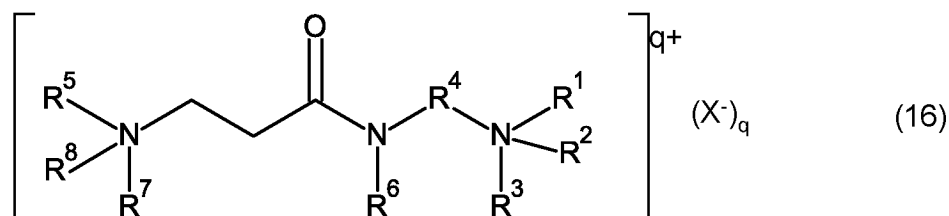
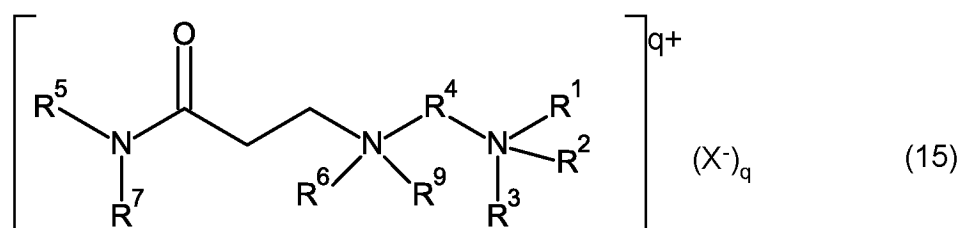
В предпочтительном воплощении p в формуле (14) равен 1 или 2, и особенно предпочтительный p равен 1. В другом предпочтительном воплощении R<sup>3</sup> представляет

собой водород, и анион  $X^-$  выбирают из ионов гидроксида, карбоксилата, галогенида, сульфата, органического сульфоната и их комбинаций.

В некоторых воплощениях соединение согласно формуле (14) является продуктом взаимодействия N,N-диалкиламиноалкиламина формулы  $HN(R^6)-R^4-N(R^1)(R^2)$  с жирной кислотой формулы  $R^5-COOH$ , эфиром жирной кислоты формулы  $R^5-COOH$  со спиртом, имеющим 1-4 атома углерода, или глицеридом жирной кислоты. Предпочтительно жирную кислоту, эфир жирной кислоты или глицерид жирной кислоты получают из растительного источника или животного источника, выбранного из растительных масел, таких как, например, кокосовое масло или талловое масло и их комбинации.

В другом воплощении соединение согласно формуле (14) включает продукт, полученный взаимодействием амина, выбранного из 3-(диалкиламино)пропиламина и 2-(диалкиламино)этиламина, с растительным маслом или талловым маслом с последующей нейтрализацией кислотой или кватернизацией алкилирующим агентом. Предпочтительные кислоты выбирают из минеральных кислот и органических кислот, имеющих от 1 до 20 атомов углерода, как, например, муравьиная кислота, уксусная кислота, хлоруксусная кислота, пропионовая кислота, акриловая кислота и метакриловая кислота. Предпочтительные алкилирующие агенты выбирают из органического галогенида, такого как алкилгалогенид, имеющий от 1 до 8 атомов углерода, диметилсульфата и  $C_2-C_4$ -алкиленоксидов. Предпочтительно диалкиламиногруппа N,N-диалкиламиноалкиламина включает две алкильные группы, выбранные независимо из метила, этила, пропила или бутила и их комбинаций; или при этом  $R^1$  и  $R^2$  вместе с атомом азота, к которому они присоединены, образуют замещенную или незамещенную гетероциклическую группу, имеющую 5 или 6 атомов в цикле. Примерами предпочтительных N,N-диалкиламиноалкиламинов являются N,N-диметиламиноэтиламин, N,N-диметиламинопропиламин, N,N-диэтиламиноэтиламин, N,N-диэтиламинопропиламин, N,N-дипропиламиноэтиламин, N,N-дипропиламинопропиламин, N,N-дибутиламиноэтиламин, N,N-дибутиламинопропиламин, N,N-диметиламинопропилендиамин, N,N-дипропиламинопропилендиамин, N,N-дибутиламинопропилендиамин, N-(3-аминопропил)пирролидин, N-(3-аминопропил)пиперидин и N-(3-аминопропил)азепан.

В других особенно предпочтительных воплощениях амфифил (A) представляет собой амидоамин согласно одной или нескольким формулам (15), (16) и/или (17)



в которых

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5$  и  $\text{X}^-$  имеют значения, указанные выше для формулы (1);

$\text{R}^4$  представляет собой  $-(\text{CH}_2)_t-$ ;

$\text{R}^6$  представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, предпочтительнее имеющую 2-4 атома углерода, и особенно предпочтительно представляет собой водород, метильную или бутильную группу;

$\text{R}^7$  представляет собой водород или органическую часть, имеющую 1-20 атомов углерода, и предпочтительнее водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода;

$\text{R}^8$  и  $\text{R}^9$  независимо отсутствуют или присутствуют в виде водорода или алкильной группы, имеющей от 1 до 5 атомов углерода, предпочтительнее имеющей 2-4 атома углерода, и особенно предпочтительно представляют собой водород, метильную или бутильную группу;

$q$  равен 0, когда  $\text{R}^3, \text{R}^8$  и  $\text{R}^9$  отсутствуют; и  $q$  равен 1, 2 или 3, в зависимости от присутствия одной или нескольких  $\text{R}^3, \text{R}^8$  и  $\text{R}^9$ ; и

$t$  равен 2, 3 или 4, и наиболее предпочтительно  $t$  равен 3.

Например, в некоторых воплощениях амфирил (A) согласно формуле (16) можно охарактеризовать как продукт взаимодействия (i) N,N-диалкиламиноалкиламина, имеющего общую формулу  $\text{HN}(\text{R}^6)-\text{R}^4-\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ , и (ii) первого промежуточного

соединения, образовавшегося как продукт взаимодействия одной или нескольких этиленненасыщенных карбоновых кислот или эфиров и алкиламина  $\text{HN}(\text{R}^5)(\text{R}^7)$ . Этиленненасыщенные карбоновые кислоты или эфиры могут представлять собой алкилалкеноат (например, алкилметакрилат, алкилакрилат (например, метилакрилат)), алкеновую кислоту (например, акриловую кислоту) и любую их комбинацию. Например, кокоиламин или олеиламин можно сначала ввести во взаимодействие с метилакрилатом, и продукт реакции можно дополнительно ввести во взаимодействие с N,N-диалкиламиноалкиламином, таким как, например, N,N-диметиламинопропиламин, N,N-дибутиламинопропиламин, пирролидин или подобное, с образованием амида.

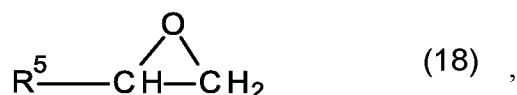
В некоторых воплощениях амфифил (А) согласно формулам (15) и (17) можно охарактеризовать как продукт взаимодействия (i) алкиламина, имеющего формулу  $\text{N}(\text{R}^5)(\text{R}^7)$ , и ii) первого промежуточного соединения, образовавшегося как продукт взаимодействия одной или нескольких этиленненасыщенных карбоновых кислот или эфиров (например, акрилатов, метакрилатов (например, метилакрилата)) и N,N-диалкиламина, имеющего общую формулу  $\text{H}[\text{N}(\text{R}^6)-\text{R}^4]_p\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ . Например, вторичный амин, где  $p = 0$ , имеющий формулу  $\text{HN}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ , как, например, диметиламин, дибутиламин, или N,N-диалкиламиноалкиламин, где  $p = 1$ , имеющий формулу  $\text{HN}(\text{R}^6)-\text{R}^4-\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ , как, например, N,N-диметиламинопропиламин, N,N-дибутиламинопропиламин, пирролидин или подобное, можно ввести во взаимодействие с метилакрилатом. Затем образовавшийся таким образом промежуточный продукт реакции можно ввести во взаимодействие с алкиламином, имеющим формулу  $\text{N}(\text{R}^5)(\text{R}^7)$ , как, например, кокоиламин или олеиламин, с образованием амида.

Посредством обоих путей реакций, ведущих к амфифилам (А) согласно формулам (15), (16) и (17) липофильный(е) хвост(хвосты)  $\text{R}^5$  и необязательно  $\text{R}^7$  вводят в амфифил (А) путем выбора алкиламина согласно формуле  $\text{HN}(\text{R}^5)(\text{R}^7)$ . Предпочтительные алкиламины  $\text{HN}(\text{R}^5)(\text{R}^7)$  для взаимодействия с этиленненасыщенной карбоновой кислотой или эфиром соответственно с первым промежуточным соединением, образовавшимся из этиленненасыщенной кислоты или эфира с N,N-диалкиламином, могут включать, но без ограничения, любой первичный или вторичный жирный амин, полученный из одной или нескольких жирных кислот, имеющих 6-22 атома углерода, или их эфиров. Предпочтительно алкиламин  $\text{HN}(\text{R}^5)(\text{R}^7)$  получают из жирной кислоты или эфира, выбранных из группы, включающей кукурузное масло, масло канола, кокосовое масло, сафлоровое масло, сезамовое масло, пальмовое масло, хлопковое масло, соевое масло, оливковое масло, подсолнечное масло, конопляное масло, масло пшеничных зародышей, пальмоядровое масло, растительное масло, каприловую кислоту, каприновую кислоту,

лауриновую кислоту, стеариновую кислоту, миристиновую кислоту, миристолеиновую кислоту, пальмитиновую кислоту, пальмитолеиновую кислоту, сапиеновую кислоту, эландиновую кислоту, вакценовую кислоту, линолевую кислоту, арахидоновую кислоту, эйкозапентаеновую кислоту, эруковую кислоту, докозагексаеновую кислоту, бегеновую кислоту, лигноцериновую кислоту, церотовую кислоту, олеиновые кислоты (цис- и транс-) и любую их комбинацию. Подходящие для взаимодействия алкиламины также могут включать, но без ограничения, любой синтетический первичный или вторичный амин, включая, но без ограничения, гексиламин, октиламин, додециламин, тридециламин, тетрадециламин, N-метилдодециламин, N-метилоктиламин, дидодециламин и т.п., и любую их комбинацию.

В некоторых воплощениях продукт взаимодействия N,N-диалкиламиноалкиламина  $\text{H}[\text{N}(\text{R}^6)\text{-R}^4]_p\text{-N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ , ненасыщенной карбоновой кислоты и алкиламина  $\text{HN}(\text{R}^5)(\text{R}^7)$  в любой последовательности может образовывать второй промежуточный продукт, который также можно ввести во взаимодействие с (iii) одной или несколькими кислотами или с одним или несколькими алкилирующими агентами с образованием ингибитора гидратов. В таких воплощениях  $\text{R}^3$  и/или  $\text{R}^8$  катионной части могут зависеть, среди прочих факторов, от алкильной группы алкилирующего(их) агента(агентов). В некоторых воплощениях одна или несколько кислот формулы  $\text{HX}$  могут являться неорганическими кислотами, такими как, например, галогенводородная кислота, или карбоновыми кислотами, такими как, например, муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, акриловая кислота, метакриловая кислота или подобное. В некоторых воплощениях один или несколько алкилирующих агентов могут представлять собой карбонат, галогенид, сульфат, органический сульфонат, гидроксид и/или их любую комбинацию.

В других особенно предпочтительных воплощениях связующая часть L амфифила (A) может включать структуру формулы (6). Такие соединения ингибиторы гидратов можно характеризовать как продукт взаимодействия N,N-диалкиламиноалкиламина формулы  $\text{HN}(\text{R}^6)\text{-R}^4\text{-N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ , в которой  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$  и  $\text{R}^6$  имеют значения, указанные выше, и 1,2-эпоксидалкана формулы (18)



в которой  $\text{R}^5$  имеет значения, указанные выше. Примерами предпочтительных 1,2-эпоксидалканов являются 1,2-эпоксидекан, 1,2-эпоксидодекан, 1,2-эпокситетрадекан, 1,2-эпоксигексадекан, 1,2-эпксиоктадекан и их смеси. В некоторых воплощениях продукт

взаимодействия N,N-диалкиламиноалкиламина и 1,2-эпоксидалкана также можно ввести во взаимодействие с одной или несколькими кислотами и/или алкилирующими агентами, в соответствии с чем предпочтительными являются те же кислоты и алкилирующие агенты, что и в предыдущих воплощениях.

В других особенно предпочтительных воплощениях связующая часть L амфифила (A) может включать один или несколько структурных элементов (7a), (7b) и/или (7c). Такие соединения ингибиторы гидратов можно характеризовать как продукты взаимодействия реагента дикарбоновой кислоты, замещенной гидрокарбильным заместителем R<sup>5</sup>, с азотсодержащим соединением, имеющим, кроме группы -N(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>), атом кислорода или азота, способным конденсироваться с указанным реагентом дикарбоновой кислотой.

Предпочтительными реагентами дикарбоновыми кислотами, замещенными гидрокарбильным заместителем R<sup>5</sup>, являются алкилентарные кислоты, алкенилентарные кислоты и их ангидриды. Предпочтительно азотсодержащее соединение представляет собой N,N-диалкиламиноалкиламин, имеющий структуру H-[N(R<sup>6</sup>)-R<sup>4</sup>]<sub>p</sub>-N(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>), или N,N-диалкиламиноалканол, имеющий структуру HO-R<sup>4</sup>-N(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>), где R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> и p имеют значения, указанные выше. Продуктом взаимодействия между реагентом дикарбоновой кислотой, замещенной гидрокарбильным заместителем R<sup>5</sup>, и N,N-диалкиламиноалкиламином может являться амид согласно формуле (7a) или (7b), или имид согласно формуле (7c). Продукт взаимодействия между реагентом дикарбоновой кислотой, замещенной гидрокарбильным заместителем R<sup>5</sup>, и N,N-диалкиламиноалканолом может представлять собой эфир согласно формуле (8a) или (8b) и подобным образом будет подходить в качестве амфифила (A). В некоторых воплощениях продукт взаимодействия реагента дикарбоновой кислоты с азотсодержащим соединением может дополнительно взаимодействовать с одной или несколькими кислотами и/или кватернизирующими агентами, подходящими для превращения аминогруппы -N(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>) в соединение с четвертичным атомом азота -N(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>)<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, при этом предпочтительными являются те же кислоты и алкилирующие агенты, что и в предыдущих воплощениях.

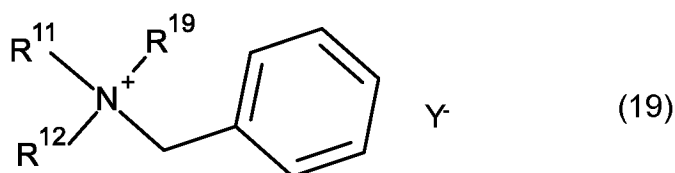
В другом особенно предпочтительном воплощении связующая часть L амфифила (A) включает структуру формул (9), 10(a), (10b), (11), (12a) и (12b). Такие соединения ингибиторы гидратов можно характеризовать как несимметрично замещенные диамидаммониевые соединения дикарбоновых кислот. Их можно получить путем последовательной конденсации дикарбоновой кислоты с жирным амином HN(R<sup>5</sup>)(R<sup>7</sup>) с получением промежуточного амида и/или имида с последующим взаимодействием промежуточного амида и/или имида с N,N диалкиламиноалкиламином, имеющим

структуру  $\text{H}-[\text{N}(\text{R}^6)-\text{R}^4]_p-\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ . Обратная последовательность стадий реакции приведет к получению подобного продукта. Предпочтительные дикарбоновые кислоты имеют 4-14 и особенно предпочтительные 2-8 атомов углерода. Дикарбоновая кислота также может быть замещена одной или несколькими гидроксильными, карбоксильными или карбоксиметильными группами. Примерами предпочтительных дикарбоновых кислот являются янтарная кислота (приводящая к формуле (9)), яблочная кислота, приводящая к формулам (10a) и (10b), винная кислота, приводящая к формуле (11), и лимонная кислота (приводящая к формулам (12a) и (12b)). Полученный таким образом N,N-диалкиламиноалкиламид также можно ввести во взаимодействие с кислотой с образованием соли аммония, или его можно кватернизировать алкилирующим агентом, при этом предпочтительны те же кислоты и алкилирующие агенты, что и в предыдущих воплощениях.

Амфифил (A) может представлять собой один амфифил или смесь двух или более различных амфифилов. Когда (A) представляет собой смесь различных амфифилов, компоненты могут различаться по своим химическим и/или физико-химическим свойствам, как, например, по длине алкильной цепи и/или разветвлению липофильного хвоста  $\text{R}^5$ , длине цепи алкильных остатков  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  и/или структуре связующей части L.

#### КАТИОННОЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО (B)

В предпочтительном воплощении катионное поверхностно-активное вещество (B) представляет собой четвертичное соединение бензиламмония формулы (19)



в которой

$\text{R}^{11}$  представляет собой алкильную группу, имеющую 8-18 атомов углерода,

$\text{R}^{12}$  представляет алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода,

$\text{R}^{19}$  представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 18 атомов углерода, и

$\text{Y}^-$  представляет собой анион.

В предпочтительном воплощении  $\text{R}^{11}$  представляет собой алкильную группу, имеющую от 8 до 16 и предпочтительнее от 10 до 14 атомов углерода, как, например, от 8 до 14, от 10 до 18 или от 10 до 16 атомов углерода. Алкильная группа может быть линейной или разветвленной. Предпочтительно алкильная группа линейная. Примерами предпочтительных алкильных остатков являются октил, изононил, децил, изоундецил, додецил, изотридецил, тетрадецил, пентадецил, гексадецил, октадецил и их любые смеси.



В предпочтительном воплощении  $R^{11}$  включает смесь различных алкильных групп в пределах цепей заданной длины. Их можно получить из возобновляемых источников, таких как, например, кокосовое масло, подсолнечное масло, талловый жир и твердый талловый жир или их смеси.

В предпочтительном воплощении  $R^{12}$  представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода. Алкильная группа может быть линейной или разветвленной. Предпочтительнее алкильная группа является линейной. Примерами предпочтительных остатков  $R^{12}$  являются метил, этил, пропил, н-бутил, втор-бутил и трет-бутил. Особенно предпочтительной является метильная группа.

В предпочтительном воплощении  $R^{19}$  представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода и предпочтительнее от 1 до 4 атомов углерода. Алкильная группа может быть линейной или разветвленной. Предпочтительнее алкильная группа является линейной. Примерами предпочтительных остатков  $R^{19}$  являются метил, этил, пропил, н-бутил, втор-бутил и трет-бутил. Особенно предпочтительной является метильная группа. В таком воплощении  $R^{19}$  может быть таким же, как  $R^{12}$ , или он может отличаться. В особенно предпочтительном воплощении оба  $R^{12}$  и  $R^{19}$  представляют собой метильные группы.

В другом предпочтительном воплощении  $R^{19}$  имеет от 8 до 16 и предпочтительнее от 10 до 14 атомов углерода, как, например, от 8 до 14, от 10 до 18 или от 10 до 16 атомов углерода. В таком воплощении предпочтительные воплощения  $R^{19}$  являются такими же, как для  $R^{11}$ .  $R^{19}$  может быть таким же, как  $R^{11}$ , или он может отличаться. В предпочтительном воплощении  $R^{11}$  и  $R^{19}$  являются одинаковыми.

Предпочтительно  $Y^-$  представляет собой анион, выбранный из  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CH_3SO_4^-$  и  $C_2H_5SO_4^-$ .

Примерами предпочтительных катионных поверхностно-активных веществ (В) являются хлорид октилдиметилбензиламмония, хлорид нонилдиметилбензиламмония, хлорид децилдиметилбензиламмония, хлорид додецилдиметилбензиламмония, хлорид тридецилдиметилбензиламмония, хлорид тетрадецилдиметилбензиламмония, хлорид пентадецилдиметилбензиламмония, хлорид гексадецилдиметилбензиламмония, хлорид октадецилдиметилбензиламмония хлорид, хлорид децилдибутилбензиламмония, хлорид додецилдибутилбензиламмония, хлорид тридецилдибутилбензиламмония, хлорид тетрадецилдибутилбензиламмония, хлорид пентадецилдибутилбензиламмония, хлорид гексадецилдибутилбензиламмония, хлорид октадецилдибутилбензиламмония, хлорид диоктилметилбензиламмония, хлорид динонилметилбензиламмония, хлорид дидецилметилбензиламмония, хлорид дидодецилметилбензиламмония, хлорид

дитридецилметилбензиламмония, хлорид дитетрадецилметилбензиламмония, хлорид дигексадецилметилбензиламмония, хлорид диоктадецилметилбензиламмония, хлорид октилбутилметилбензиламмония, хлорид нонилбутилметилбензиламмония, хлорид децилбутилметилбензиламмония, хлорид додецилбутилметилбензиламмония, хлорид тридецилбутилметилбензиламмония, хлорид тетрадецилбутилметилбензиламмония, хлорид гексадецилбутилметилбензиламмония, хлорид октадецилбутилметилбензиламмония и соответствующие соли: бромиды, иодиды и метосульфаты и их любые комбинации.

Четвертичные соединения бензиламмония (В) и способы их получения хорошо известны специалистам в данной области техники.

В композиции ингибитора газогидратов согласно изобретению доля катионного поверхностно-активного вещества (В) составляет от 5 до 95 мас.%, предпочтительно от 10 до 85 мас. % и особенно предпочтительно от 20 до 60 мас. % относительно общей массы массы (А) и (В), как, например, от 5 до 85 мас.%, или от 5 до 60 мас.%, или от 10 до 95 мас.%, или от 10 до 60 мас. %, или от 20 до 95 мас.%, или от 20 до 85 мас.% от общей массы (А) и (В).

В другом предпочтительном воплощении доля амфифила (А) в композиции ингибитора газогидратов согласно изобретению составляет от 5 до 95 мас.%, предпочтительно от 15 до 90 мас.% и особенно предпочтительно от 40 до 80 мас.%, как, например, от 5 до 90 мас.%, или от 5 до 80 мас.%, или от 15 до 95 мас.%, или от 15 до 80 мас.%, или от 40 до 95 мас.%, или от 40 до 90 мас.% от общей массы (А) и (В).

В другом предпочтительном воплощении массовое соотношение между амфифилом (А) и катионным поверхностно-активным веществом (В) составляет от 20:1 до 1:20, предпочтительнее от 1:10 до 10:1 и особенно предпочтительно от 1:3 до 3:1, как, например, от 20:1 до 1:10, или от 20:1 до 1:3, или от 10:1 до 1:20, или от 10:1 до 1:3, или от 1:3 до 1:20, или от 1:3 до 1:10.

В предпочтительном воплощении комбинация компонентов (А) и (В) обеспечит синергетическое улучшение характеристик компонента (А), соответственно компонента (В), при использовании по отдельности. Соответственно, изобретение в его четвертом аспекте относится к способу улучшения характеристик ингибитора гидратов амфифила (А), включающему добавление четвертичной соли дибензиламмония (В) к амфифилу (А). В соответствии с его пятым аспектом изобретение относится к применению катионного поверхностно-активного вещества, выбранного из четвертичных солей дибензиламмония (В), для улучшения характеристик ингибитора гидратов амфифила (А).

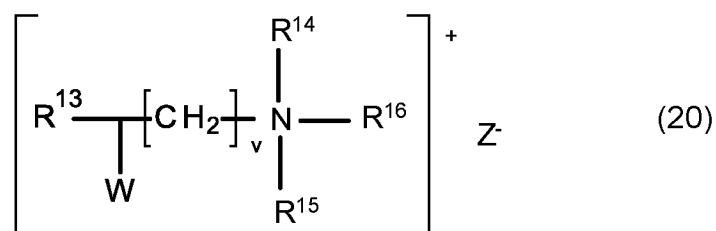
## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (С)

Кроме амфифила (А) и катионного поверхностно-активного вещества (В), композиция ингибитора гидратов может содержать одно или несколько дополнительных поверхностно-активных веществ (С). Часто дополнительное поверхностно-активное вещество (С) может дополнительно улучшить характеристики ингибитора гидратов комбинации амфифила (А) и катионного поверхностно-активного вещества (В). Поверхностно-активное вещество, по определению в настоящем описании, представляет собой соединение, которое будет уменьшать поверхностное натяжение при добавлении к водным композициям, описанным в настоящем описании. При сравнении водной композиции с поверхностно-активным веществом (С) и без него водная композиция с поверхностно-активным веществом должна иметь более низкое поверхностное натяжение. Дополнительные поверхностно-активные вещества (С) можно выбрать из анионных, неионогенных, цвиттерийонных (амфотерных) и катионных поверхностно-активных веществ, причем дополнительное катионное поверхностно-активное вещество (С) отличается от амфифила (А) и катионного поверхностно-активного вещества (В).

Поверхностно-активные вещества для применения в настоящем изобретении обычно содержат гидрофобные группы, такие как алкенил, циклоалкенил, алкил, циклоалкил, арил, алкил/арил или более сложные арильные группы, составляющие от  $C_8$  до  $C_{22}$ , предпочтительно  $C_{10}$ - $C_{20}$ , типично  $C_{12}$ - $C_{18}$ , и гидрофильную часть, которая может являться неионогенной, анионной, катионной или амфотерной. Другими гидрофобными группами, включенными в изобретение, являются полисилоксановые группы и полиоксипропиленовые группы.

Как правило, дополнительное катионное поверхностно-активное вещество может представлять собой любое водорастворимое соединение, имеющее положительно ионизированную группу, обычно включающую атом азота, и или одну или две алкильные группы, причем каждая имеет в среднем от  $C_8$  до  $C_{22}$ . Анионная часть дополнительного катионного поверхностно-активного вещества может представлять собой любой анион, который придает растворимость в воде, такой как формиат, ацетат, лактат, тартрат, цитрат, хлорид, нитрат, сульфат или алкилсульфат-ион, содержащий до  $C_4$ , такой как высший алкилсульфат или органический сульфонат.

В некоторых воплощениях дополнительное поверхностно-активное вещество (С) представляет собой катионное поверхностно-активное вещество согласно формуле (20)



в которой

$R^{13}$  представляет собой  $C_8$ - $C_{22}$ -алкил или -алкенил;

$R^{14}$  представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода;

$R^{15}$  представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода;

$R^{16}$  представляет собой водород, алкильную группу, имеющую от 1 до 16 атомов углерода, или ароматическую углеводородную группу, имеющую от 6 до 16 атомов углерода, причем 1-3 атома углерода могут быть заменены атомом азота и/или кислорода;

$v$  равен 0 или 1;

$W$  представляет собой H или OH;

$Z^-$  представляет собой анион; и

дополнительное катионное поверхностно-активное вещество (C) отличается от катионного поверхностно-активного вещества (B).

В некоторых воплощениях дополнительное катионное поверхностно-активное вещество (C) включает или состоит из соли N-алкилпиридиния, в которой алкильная группа имеет в среднем атомов углерода от  $C_8$  до  $C_{22}$ , предпочтительно  $C_{10}$ - $C_{20}$ . Также можно использовать другим подобным образом алкилированные гетероциклические соли, такие как соли N-алкилизохинолиния. Подобным образом, в качестве дополнительного катионного поверхностно-активного вещества (C) также можно использовать соли алкиламмония, имеющие одну или самое большее две длинные алифатические цепи на молекулу (например, цепи, имеющие, каждая, в среднем  $C_8$ - $C_{20}$ , предпочтительно каждая  $C_{12}$ - $C_{18}$ ) и две или три короткоцепные алкильные группы, имеющие  $C_1$ - $C_4$  каждая, например, метильные, этильные, пропильные и/или бутильные группы, предпочтительно метильные группы. Другие классы дополнительных катионных поверхностно-активных веществ, которые используются в настоящем изобретении, включают так называемые соли алкилимидазолина или кватернизованного имидазолина, имеющие по меньшей мере одну алкильную группу в молекуле в среднем с  $C_8$ - $C_{22}$ , предпочтительно  $C_{10}$ - $C_{20}$ . Типичные примеры включают соли алкилметилгидроксиэтилимидазолиния, соли алкилбензилгидроксиэтилимидазолиния и соли 2-алкил-1-алкиламидаэтилимидазолина. Соли алкилфосфония и гидроксиалкилфосфония, имеющие одну  $C_8$ - $C_{20}$ -алкильную

группу и три C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкильные или гидроксиалкильные группы, также можно использовать в качестве дополнительных катионных поверхностно-активных веществ (С) в настоящем изобретении.

В некоторых воплощениях дополнительное поверхностно-активное вещество (С) представляет собой анионное поверхностно-активное вещество. Дополнительное анионное поверхностно-активное вещество может, например, включать или состоять из по меньшей мере малорастворимой в воде соли сульфоновой или моноэтерифицированной серной кислоты, например алкилбензолсульфоната, алкилсульфата, алкилетсульфата (сульфата простого алкилэфира), олефинсульфоната, алкансульфоната, сульфата алкилфенола, сульфата простого эфира алкилфенола, сульфата алкилэтаноламида, сульфата простого эфира алкилэтаноламида, или альфа-сульфожирной кислоты или ее эфира, причем каждое соединение имеет по меньшей мере одну алкильную или алкенильную группу с атомами углерода от 8 до 22, чаще с от 10 до 20 алифатическими атомами углерода.

Другие анионные поверхностно-активные вещества, применимые в качестве дополнительного поверхностно-активного вещества (С), включают алкилсульфосукцинаты, такие как дигексилсульфосукцинат натрия, алкилетсульфосукцинаты, алкилсульфосукцинаматы, алкилетсульфосукцинаматы, ацилсаркозинаты, ацилтауриды, изетионаты, мыла, такие как стеараты, пальмитаты, резинаты, олеаты, линолеаты и алкилеткарбоксилаты. В равной степени можно использовать анионные эфиры фосфаты и алкилфосфонаты, алкиламино- и иминометиленфосфонаты.

В каждом случае анионное поверхностно-активное вещество обычно содержит по меньшей мере одну алкильную или алкенильную цепь, имеющую от 8 до 22, предпочтительно от 10 до 20 атомов углерода. Выражение «простой эфир (ет)» в данном абзаце и ранее относится к соединениям, содержащим одну или несколько глицерильных групп и/или оксиалкиленовых или полиоксиалкиленовых групп, и особенно к группе, содержащей от 1 до 150 оксиэтиленовых и/или оксипропиленовых групп. Кроме того или с другой стороны могут присутствовать одна или несколько оксибутиленовых групп. Например, сульфированным или сульфатированным поверхностно-активным веществом может быть додецилбензолсульфонат натрия, гексадецилбензолсульфонат калия, додецилдиметилбензолсульфонат натрия, лаурилсульфат натрия, (таловое масло)сульфат натрия, олеилсульфат калия, лаурилсульфат аммония, лаурилмоноэтоксисульфат аммония или сульфат цетил(10 моль этоксилата)моноэтаноламина.

Предпочтительными анионными поверхностно-активными веществами являются

натриевые соли. Другие соли, представляющие коммерческий интерес, включают соли калия, лития, кальция, магния, аммония, моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина, алкиламинов, содержащих до семи алифатических атомов углерода, и алкил- и/или гидроксилалкилфосфония.

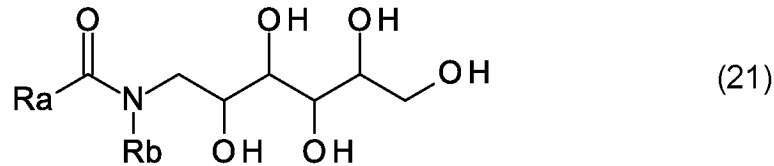
В некоторых воплощениях дополнительное поверхностно-активное вещество (С) представляет собой неионогенное поверхностно-активное вещество. Неионогенным поверхностно-активным веществом могут являться, например, полиэтоксильированные спирты, полиэтоксильированные меркаптаны, глюкоамины и их алкоксилаты, глюкоамиды и их алкоксилаты, алкилполиглюккислоты, полиэтоксильированные карбоновые кислоты, полиэтоксильированные амины, полиэтоксильированные алкилоламиды, полиэтоксильированные алкилфенолы, полиэтоксильированные сложные эфиры глицерина, полиэтоксильированные сложные эфиры сорбитана, полиэтоксильированные эфиры фосфаты, полиэтоксильированные третичные ацетиленгликоли и пропоксильированные или этоксильированные и пропоксильированные аналоги всех вышеуказанных этоксильированных неионных соединений, которые все имеют C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-алкильную или -алкенильную группу и до 20 этиленокси- и/или пропиленоксигрупп. Также подходящими являются неполные эфиры многоатомных соединений, имеющих три или более, например, три-шесть гидроксильных групп, с жирными кислотами. В некоторых воплощениях полиолом может являться глицерин, триметилпропан, эритрит, пентаэритрит, сорбитан, сорбитол, ксилит и их смеси. Дополнительно включаются блоксополимеры полиоксипропилен/полиэтиленоксид, сополимеры полиоксибутилен/полиоксэтилен и сополимеры полиоксибутилен/полиоксипропилен. Соединения полиэтокси, полиоксипропилена и полиоксибутилена могут иметь концевые кэпирующие группы, например, метильные или бензильные группы, чтобы уменьшить склонность к пенообразованию. Другие неионогенные поверхностно-активные вещества (С), которые могут необязательно присутствовать, включают C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-алканолламиды моно- или динизшего алканолламина, такие как моноэтаноламид кокосового масла.

В некоторых воплощениях дополнительное поверхностно-активное вещество (С) представляет собой амфотерное поверхностно-активное вещество. Амфотерным поверхностно-активным веществом может являться, например, бетаин, например бетаин формулы  $(R^{17})_3N^+CH_2COO^-$ , где каждый R<sup>17</sup> может являться одним и тем же или отличаться и представляет собой алкильную, циклоалкильную, алкенильную или алкарильную группу, и предпочтительно по меньшей мере один, и предпочтительнее не больше чем один, R<sup>17</sup> имеет в среднем от C<sub>8</sub> до C<sub>20</sub>, например, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> алифатической природы, и каждый другой R<sup>17</sup> имеет в среднем от C<sub>1</sub> до C<sub>4</sub>.

Другие амфотерные поверхностно-активные вещества, подходящие для использования в качестве дополнительного поверхностно-активного вещества (С), включают четвертичные имидазолины, сульфаты простых эфиров алкиламинов, сульфобетаины и другие четвертичные амины или кватернизованные имидазолинсульфоновые кислоты и их соли, и цвиттерионные поверхностно-активные вещества, например N-алкилтаурины, амидоамины карбоксилатов, такие как  $R^{18}CONH(CH_2)_2N^+(CH_2CH_2CH_3)_2-CH_2CO^-$ , и амидокислоты, имеющие в каждом случае углеводородные группы, способные придавать свойства поверхностно-активного вещества ( $R^{18}$  представляет собой или алкильные, циклоалкильные, алкенильные, или алкарильные группы, имеющие от  $C_8$  до  $C_{20}$  алифатической природы). Типичные примеры включают 2-(таловое масло)алкил, 1-(таловое масло)амидоалкил, 1-карбоксиметилимидазолин и 2-(кокосовое масло)алкил-N-карбоксиметил-2-(гидроксиалкил)имидазолин. Вообще говоря, в настоящем изобретении можно использовать любое водорастворимое амфотерное или цвиттерионное поверхностно-активное соединение, которое включает гидрофобную часть, включающую  $C_8$ - $C_{20}$ -алкильную или -алкенильную группу, и гидрофильную часть, содержащую аминную или четвертичную аммониевую группу и карбоксилатную, сульфатную группу или группу сульфоновой кислоты.

Подобным образом, подходящими амфотерными поверхностно-активными веществами (С) являются оксиды аминов, например оксиды аминов, содержащие одну или две (предпочтительно одну)  $C_8$ - $C_{22}$ -алкильные группы, причем оставшийся заместитель или заместители предпочтительно представляют собой низшие алкильные группы, например  $C_1$ - $C_4$ -алкильные группы, или бензильные группы. Особенно предпочтительными для использования в качестве дополнительного поверхностно-активного вещества (С) согласно настоящему изобретению являются поверхностно-активные вещества, которые эффективны в качестве смачивающих агентов; как правило, такие поверхностно-активные вещества являются эффективными при снижении поверхностного натяжения между водой и гидрофобной твердой поверхностью. Предпочтительны поверхностно-активные вещества, которые не стабилизируют пену в значительной степени.

В предпочтительном воплощении дополнительное поверхностно-активное вещество (С) включает по меньшей мере один N-алкил-N-ацилглюкозамин согласно формуле (21)

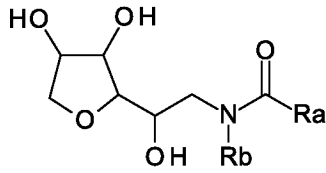


в которой

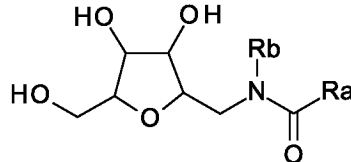
Ra представляет собой остаток линейного или разветвленного, насыщенного или ненасыщенного C<sub>5</sub>-C<sub>21</sub>-углеводорода, предпочтительно остаток C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-углеводорода, и

Rb представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкильный остаток, предпочтительно метил.

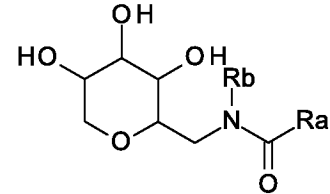
В другом предпочтительном воплощении дополнительное поверхностно-активное вещество (C) включает по меньшей мере один циклический N-алкил-N-ацилглюкамин, выбранный из формул (22), (23) и/или (24)



(22)



(23)



(24)

в которых Ra и Rb имеют те же значения, какие указаны выше.

В качестве дополнительного поверхностно-активного вещества (C) также могут присутствовать полифторированные анионные, неионогенные или катионные поверхностно-активные вещества. Примерами таких поверхностно-активных веществ являются полифторированные алкилсульфаты и полифторированные соединения четвертичного аммония.

Можно использовать смеси двух или больше вышеуказанных дополнительных поверхностно-активных веществ (C). Они могут иметь одинаковую или различную степень ионизации. В некоторых воплощениях можно использовать смеси неионогенных поверхностно-активных веществ с катионными и/или амфотерными поверхностно-активными веществами. Обычно избегают смесей анионных и катионных поверхностно-активных веществ, которые часто являются менее совместимыми друг с другом.

В предпочтительном воплощении доля дополнительного поверхностно-активного вещества (C) в композиции ингибитора газогидратов согласно изобретению составляет от 1 до 30 мас.%, предпочтительно от 3 до 20 мас.% и особенно предпочтительно от 5 до 10 мас.% относительно общей массы (A) и (B), например, от 1 до 20 мас.%, или от 1 до 10 мас.%, или от 3 до 30 мас.%, или от 3 до 10 мас.%, или от 5 до 30 мас.%, или от 5 до 20 мас.% от общей массы (A) и (B). Это означает, что дополнительное поверхностно-



активное вещество (С) добавляется вдобавок в композицию, включающую (А) и (В), в количестве, составляющем до 30% от общей массы (А) и (В). В особенно предпочтительном воплощении композиция ингибитора газогидратов согласно изобретению не содержит дополнительное поверхностно-активное вещество.

Присутствие дополнительного поверхностно-активного вещества (С) обеспечит дальнейшее улучшение характеристик компонентов (А) и (В). Например, это позволит дополнительно снизить степень обработки даже за пределами двухкомпонентной системы, включающей только А и В. Кроме того, это может дополнительно улучшить вторичные свойства, что может дополнительно снизить потребность в дополнительных обработках для устранения нежелательных вторичных свойств (т.е. разрушителя эмульсии для устранения образования эмульсии).

### ПРИМЕНЕНИЕ

Во втором аспекте изобретение относится к способу ингибирования агломерации гидратов и также часто образования гидратов, в котором композицию согласно первому аспекту изобретения приводят в контакт с системой, включающей воду и газ и подверженной образованию гидратов. Способ можно применить для предотвращения или уменьшения или смягчения закупорки водоводов, труб, линий перекачки, трубопроводов, клапанов и других мест или оборудования, где в данных условиях могут образовываться твердые гидраты углеводородов.

В своем третьем аспекте настоящее изобретение относится к применению композиции согласно первому аспекту изобретения для ингибирования агломерации гидратов и часто также образования гидратов. Композицию согласно первому аспекту изобретения можно использовать для предотвращения или уменьшения или смягчения закупорки водоводов, труб, линий перекачки, трубопроводов, клапанов и других мест или оборудования, где в данных условиях могут образовываться твердые гидраты углеводородов.

Термин «ингибирование» или «ингибирующий» используется в настоящем описании в широком и общем смысле для обозначения любого улучшения при предотвращении, уменьшении, замедлении, смягчении, контроле и/или задержке образования, роста и/или агломерации гидратов, особенно гидратов углеводородов и, в частности, гидратов легких углеводородных газов, любым способом, включая, но без ограничения, кинетическим, термодинамическим путем, путем растворения, расщепления, диспергирования, по другим механизмам или любыми их комбинациями.

Термин «образование» или «образующий», относящийся к гидратам, используется в настоящем описании в широком и общем смысле как включающий, но без ограничения,

любое образование твердых гидратов из воды и газов и, в частности, из воды и углеводорода(ов) или углеводородного(ых) газа(ов), рост таких твердых гидратов, агломерацию таких гидратов, накопление гидратов углеводородов на поверхностях, любое ухудшение засорения твердыми гидратами или другие проблемы в системе и их комбинации.

Способ согласно второму аспекту изобретения и применение композиции ингибитора гидратов согласно третьему аспекту изобретения равно применимы для ингибирования образования гидратов для многих газов. Они особенно применимы для ингибирования образования гидратов углеводородов, углеводородных газов и их смесей. Они применимы в частности для обработки более легких и/или низкокипящих углеводородных газов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> или газовых смесей в условиях повышенного давления и/или низких температур. Неограничивающие примеры таких «низкокипящих» газов включают метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, изопентан и их смеси, как, например, смеси, встречающиеся в природном газе, включая различные смеси природного газа, которые присутствуют во многих газовых и/или нефтяных пластах, и жидких природных газах (NGL). Гидраты всех таких низкокипящих углеводородов также называют газовыми гидратами. В воплощениях композиции и способы согласно настоящему изобретению применимы для ингибирования образования газовых гидратов в различных мазутах от тяжелых мазутов до конденсатов от API 10-60. Углеводороды и углеводородные газы могут также включать другие соединения, включая, но без ограничения, водород, диоксид углерода, сероводород и другие соединения, обычно обнаруживаемые в газовых/нефтяных пластах или на перерабатывающих установках, или встречающиеся в природе, или используемые при извлечении/переработке углеводородов из пласта, или и там, и там, и их смеси.

В воплощениях композицию ингибитора газогидратов применяют к жидкостям, которые содержат различные уровни нефти, рассола или того и другого, имеющим различные уровни солености. В одном воплощении жидкость имеет соленость примерно 0,1 – примерно 25 мас.% или примерно 10 – примерно 25 мас.%.

В некоторых воплощениях композицию ингибитора гидратов применяют к жидкости, которая содержит различные уровни обводненности. Специалист в данной области техники понимает, что «обводненность» относится к объемному проценту воды в композиции, содержащей нефть и воду. В предпочтительном воплощении обводненность составляет от примерно 1 до примерно 80 об. %. В более предпочтительных воплощениях обводненность составляет от примерно 1 до примерно 60 об.%, от примерно 5 до примерно 40 об.%, от примерно 10 до примерно 30 об. %, как, например, от примерно 1 до

40 об.%, или от примерно 1 до 30 об.%, или от примерно 5 до 80 об.%, или от примерно 5 до 60 об.%, или от примерно 5 до 30 об.%, или от примерно 10 до 80 об.%, или от примерно 10 до 60 об.%, или от примерно 10 до 40 об.%, или от примерно 15 до примерно 80 об.% по отношению к общему объему водной и углеводородной фаз. Комбинация амфифила (А) с катионным поверхностно-активным веществом (В) согласно изобретению позволяет увеличить максимальное поддающееся обработке количество содержащейся воды по сравнению с использованием отдельных компонентов.

Способ согласно второму аспекту и применение согласно третьему аспекту настоящего изобретения включают контактирование смеси газа и воды и, в частности, смеси углеводородного газа и воды, подверженной образованию гидратов, с композицией согласно первому аспекту изобретения. При использовании эффективного количества композиции ингибируется закупорка гидратами. В отсутствие такого эффективного количества закупорка гидратами не ингибируется.

Соединения по настоящему изобретению добавляют в смесь углеводородов и воды в любой концентрации, эффективной для ингибирования образования гидратов при данных условиях. Предпочтительно, концентрация композиции активного ингибитора газогидратов, добавляемой в смесь углеводородов и воды для ингибирования образования гидратов, составляет от 0,001 мас.% до примерно 4,0 мас.% относительно общей массы водной фазы, являющейся частью смеси жидкостей, воды и углеводорода. Предпочтительнее концентрация композиции ингибитора газогидратов составляет от примерно 0,005 мас.% до примерно 1,5 мас.% и особенно предпочтительно от примерно 0,01 мас.% до примерно 0,50 мас.%, как, например, от примерно 0,001 мас.% до примерно 1,5 мас.%, или от примерно 0,001 мас.% до примерно 0,5 мас.%, или от примерно 0,005 мас.% до примерно 4,0 мас.%, или от примерно 0,005 мас.% до примерно 0,5 мас.%, или от примерно 0,01 мас.% до примерно 4,0 мас.%, или от 0,01 мас.% до примерно 1,5 мас.%.

Соответственно, смесь нефти и воды, находящаяся в присутствии газов, и особенно смесь углеводородов и воды, находящаяся в присутствии углеводородных газов, обработанная композицией ингибитора гидратов согласно первому аспекту изобретения, предпочтительно включает от примерно 0,001 мас.% до примерно 4,0 мас.%, предпочтительнее от примерно 0,005 мас.% до примерно 1,5 мас.%, и особенно предпочтительно от 0,01 мас.% до примерно 0,50 мас. %, как, например, от примерно 0,001 мас.% до примерно 1,5 мас.%, или от примерно 0,001 мас.% до примерно 0,50 мас.%, или от примерно 0,005 мас.% до примерно 4,0 мас.%, или от примерно 0,005 мас.% до примерно 0,50 мас.%, или от примерно 0,01 мас.% до примерно 4,0 мас.%, или от примерно 0,01 мас.% до примерно 1,5 мас.% относительно общей массы водной фазы

композиции согласно первому аспекту изобретения.

Контакта может достигнуть несколькими способами, включая смешивание, смешивание с помощью механического смесительного оборудования или устройств, стационарной смесительной установки или оборудования, магнитного смешивания или других подходящих способов, другого оборудования и средств, известных специалисту в данной области техники, и их комбинаций для обеспечения соответствующего контакта и/или диспергирования композиции в смеси. Контакт можно осуществить на одной линии или в автономном режиме, или и тем и другим путем. Различные компоненты композиции можно смешивать до или во время контакта, или и тем и другим путем. При необходимости или желании композицию или некоторые ее компоненты можно необязательно удалить или отделить механически, химически или другими способами, известными специалисту в данной области техники, или комбинацией таких способов после того, как условия образования гидрата больше не присутствуют.

Предпочтительно, контактирование композиции ингибитора гидратов согласно изобретению со смесью газа и воды проводят до значительного образования гидратов. Предпочтительнее его проводят до начала образования гидрата. Это может происходить при высоких температурах, как, например, при температурах, преобладающих в скважине, при низких давлениях и/или при низком обводнении.

Композицию ингибитора гидратов можно ввести в текучую среду, включающую газ и воду, через водовод или точку закачки. В некоторых воплощениях композицию ингибитора гидратов можно вводить в ствол скважины, водовод, контейнер и т.п., и можно вводить в контакт с и/или вводить в находящуюся в них текучую среду. Примером точки применения для операций по добыче нефтяных жидкостей является введение ингибитора гидратов в само устье подводной скважины перед дроссельным клапаном скважины. Это гарантирует, что во время остановки скважины композиция может рассеиваться по всей области, где имеется наибольший риск возникновения гидратов природного газа. Применение композиции ингибитора гидратов может также происходить на других участках устья скважины или манифольда трубопровода от скважины к сепаратору или самого трубопровода от скважины к сепаратору, учитывая плотность закачиваемой жидкости. Если точка закачки находится значительно выше глубины образования газогидрата, тогда композицию ингибитора гидратов можно составить с растворителем, имеющим достаточно высокую плотность, так что композиция будет проходить в трубопровод от скважины к сепаратору и собираться на границе раздела вода/нефть. В воплощениях применение также используют в трубопроводах или в любом месте системы, где существует возможность образования агломератов газогидратов.

Способ согласно второму аспекту и применение согласно третьему аспекту изобретения одинаково применимы для текучих сред и также и для жидкостей, которые по существу неподвижны. Соответственно текучая среда может находиться в контейнере или внутри трубопровода (например, трубопровода, который может транспортировать текучую среду), или внутри подземного пласта и/или ствола скважины, проникающего в часть подземного пласта. Примеры трубопроводов включают, но не ограничиваются ими, трубопроводы, производственные трубопроводы, подводные трубопроводы, технологическое оборудование и т.п., используемые в промышленных условиях и/или используемые при добыче нефти и/или газа из подземного пласта, и т.п. Трубопровод может в отдельных воплощениях проникать по меньшей мере в часть подземного пласта, как в случае нефтяной и/или газовой скважины. В определенных воплощениях трубопровод может представлять собой ствол скважины или может располагаться внутри ствола скважины, проникающего по меньшей мере в часть подземного пласта. Такая нефтяная и/или газовая скважина может являться, например, подводной скважиной (например, с подземным пластом, расположенным ниже морского дна), или она может являться поверхностной скважиной (например, с подземным пластом, расположенным под землей). Контейнер или трубопровод согласно другим воплощениям могут располагаться в промышленных условиях, таких как нефтеперерабатывающий завод (например, разделительные емкости, установки обезвоживания, трубопроводы, теплообменники и т.п.), или это может быть транспортный трубопровод.

Способ согласно второму аспекту и применение согласно третьему аспекту настоящего изобретения особенно подходят для низкокипящих углеводородов или углеводородных газов при температуре окружающей среды, когда давление равно или превышает атмосферное давление (т.е. примерно 101 кПа), предпочтительно больше, чем примерно 1 МПа, и предпочтительно больше примерно 5 МПа. Давление в некоторых пластах или на перерабатывающих установках или узлах может быть намного выше, скажем, более 20 МПа. Конкретного предела высокого давления не существует. Способ по настоящему изобретению можно использовать при любом давлении, которое допускает образование гидратов углеводородного газа. Более низкие температуры способствуют образованию гидратов, и таким образом требуется обработка композицией по настоящему изобретению; однако при гораздо более высоких температурах образование гидратов углеводородов менее вероятно, причем таким образом необходимость проведения каких-либо обработок устраняется.

Для простоты обращения композицию ингибитора гидратов, включающую в качестве активных ингредиентов амфифил (А), катионное поверхностно-активное

вещество (В) и, необязательно, дополнительное поверхностно-активное вещество (С), можно включить в состав с разбавителем. Предпочтительными разбавителями, как правило, являются растворители для чистой формы активных ингредиентов. Такие растворители включают, но без ограничения, одноатомные спирты, имеющие 1-12 атомов углерода, такие как метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, трет-бутанол, пентанол, гексанол, гептанол, октан-1-ол, октан-2-ол и 2-этилгексан-1-ол; гликоли, такие как этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоли, 1,3-пропиленгликоль, гексиленгликоль и глицерин; растворители простые эфиры, такие как монобутиловый эфир этиленгликоля (бутилцеллозольв), дибутиловый эфир этиленгликоля и тетрагидрофуран; кетонные растворители, такие как ацетон, метилэтилкетон, диизобутилкетон, N-метилпирролидон, циклогексанон; ацетонитрил; сложные эфиры, такие как этилацетат, пропилацетат и бутилацетат; и их смеси. В другом предпочтительном воплощении доказано, что предпочтительными являются более высококипящий алифатический, ароматический или алкилароматический углеводород или смесь таких углеводородов. Наиболее предпочтительными растворителями являются метанол, этанол, глицерин, 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. Более полярные органические растворители, схожие с, например, одноатомными и многоатомными спиртами, имеющие 1-5 и особенно имеющие 1-3 атома углерода, также можно использовать в смеси с водой, рассолом и/или морской водой. Выбор подходящего разбавителя или комбинации разбавителей важен для сохранения стабильного раствора соединений во время хранения и для обеспечения стабильности и пониженной вязкости растворов ингибиторов, когда их вводят под давлением ~1390 кПа – 268 МПа (200-30000 ф/д<sup>2</sup>). Если в составе композиции ингибитора гидратов присутствует разбавитель, его концентрация предпочтительно находится в диапазоне от примерно 1 до примерно 95 мас.%, предпочтительнее от примерно 10 до примерно 90 мас.% и особенно предпочтительно от примерно 20 до примерно 80%, например, от примерно 1 до примерно 90 мас.%, или от примерно 1 до примерно 80 мас.%, или от примерно 10 до примерно 95 мас.%, или от примерно 10 до примерно 80 мас.%, или от примерно 20 до примерно 95 мас.%, или от примерно 20 до примерно 90 мас.%, относительно массы состава, включающего (А), (В), необязательно (С) и разбавитель. Такие составы можно доставлять по подводным составным шлангам.

В предпочтительном воплощении составы конечных продуктов доводят до содержания активного вещества приблизительно 40-75 мас.%, например, 60 мас.%, и

растворителя 25-60 мас.%, например, 40 мас.%. Составы получают настолько активными, насколько это возможно, чтобы сэкономить пространство, логистику и производительность насосов, что является актуальной проблемой при обработке производственных жидкостей в открытом море. Однако часто максимальная вязкость, указанная для конкретного применения (обычно <100 сП при 4°C), устанавливает верхний предел.

Настоящее изобретение также можно использовать в комбинации с другими средствами ингибирования гидратов, такими как использование термодинамических или кинетических ингибиторов, обсуждаемых в абзацах, касающихся уровня техники. Такие другие ингибиторы гидратов могут являться ингибиторами гидратов того же типа, который используется в композиции, или другого. Если используются смеси ингибиторов гидратов, смесь можно добавлять в технологический поток, содержащий углеводород и воду, через один впуск или несколько впусков. С другой стороны, отдельные ингибиторы гидратов можно добавлять в технологический поток через отдельные впуски.

Настоящее изобретение также можно использовать в комбинации с другими составами для обеспечения текучести и целостности соединений нефтяных месторождений, такими как, но без ограничения, ингибиторы коррозии, ингибиторы образования накипи, ингибиторы парафинов, ингибиторы асфальтенов, буровые растворы, жидкости разрыва, жидкости для заканчивания скважин, пеногасители, реагенты для разрушения эмульсий и/или осветлители воды.

#### Примеры

##### Процедура испытания 1. Оценка составов ингибиторов гидратов.

В 100-мл реактор из нержавеющей стали, присоединенный к термостату и системе подачи жидкости, при 30°C добавляют додекан (10 мл), рассол (20 мл 5% NaCl, плотность 1,07 г/см<sup>3</sup> при 25°C) и антиагломерационный состав. Давление в реакторе повышают до 9500 кПа (95 бар) с помощью Erdgas H (состав см. в таблице 1). Скорость мешалки регулируют до 1000 об/мин в течение 1 мин для насыщения жидкости газом. Впоследствии скорость мешалки снижают до 200 об/мин, и начинают установку температуры на -10°C. Мониторинг температуры внутри реактора показывает характерную экзотерму, указывающую на образование гидрата ниже пороговой температуры. Если экзотерма сопровождается длительным увеличением мощности, поглощаемой мешалкой, это указывает на агломерацию, что означает неуспех. Если мощность мешалки остается постоянной или после увеличения возвращается к исходному уровню, агломерация предотвращается; указывается прохождение.

Для оценки эффективности ингибитора гидратов испытание начинают с 0,3 мас.%

ингибитора гидратов, полученного в виде 60% раствора активного вещества в метаноле. Если образцы не оправдывают ожиданий при такой мощности дозы, их отмечают как с минимальной эффективной дозой (MED)  $>0,3$  мас.% и далее не испытывают. Если образцы, проверенные сначала при 0,3 мас.%, проходят испытание, мощность дозы последовательно и постепенно снижают на 0,05 мас.% каждый раз, пока используемая мощность дозы не оказывается неудачной. Когда это происходит, последнюю мощность дозы для прохождения вносят в таблицу (4) как минимальную эффективную дозу (MED).

Таблица 1. Состав газа Ergos H

Название компонента	Химический символ	Количество (мол.%)
Азот	N <sub>2</sub>	0,14
Диоксид углерода	CO <sub>2</sub>	0,00
Метан	C <sub>1</sub>	87,56
Этан	C <sub>2</sub>	7,60
Пропан	C <sub>3</sub>	3,00
Изобутан	изо-C <sub>4</sub>	0,50
н-Бутан	н-C <sub>4</sub>	0,80
Изопентан	изо-C <sub>5</sub>	0,20
н-Пентан	н-C <sub>5</sub>	0,20

#### Процедура испытания 2. Испытание на отделение воды (water drop testing)

В градуированный 100-мл цилиндр с коническим дном (обычно используемый для испытания эмульсии) загружают 50 мл нефти и 50 мл воды. Вода представляет собой 6%-ный рассол (с использованием NaCl), и нефть представляет собой сырую нефть средней плотности из Мексиканского залива. К 100 мл всей жидкости добавляют 1 мас.% относительно водной фазы ингибитора гидратов (в виде состава с 60 мас.% активного компонента). Мощность дозы 1% выбирают намеренно, чтобы подчеркнуть влияние ингибиторов гидрата на отделение воды. Флаконы закрывают крышками, энергично встряхивают вручную и дают постоять при комнатной температуре в течение 1 минуты, после чего регистрируют количество воды, которое можно наблюдать как отдельную фазу. Затем полученное число умножают на 2, и получают результаты, приведенные в таблице 4, в процентах от присутствующей воды. Величина 100% означает, что вся вода наблюдается как отдельная фаза. Если наблюдается менее 100%, то оставшаяся вода находится или внутри нефти, или является частью «тряпичного слоя» или эмульсионного слоя.

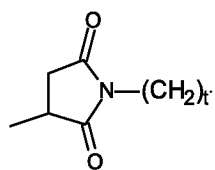
Составы ингибиторов газогидратов для испытания получают путем смешивания амфифилов (А) согласно таблице 2 и катионных поверхностно-активных веществ (В) согласно таблице 3 в массовых соотношениях согласно таблице 4. Для удобства обращения составы доводят метанолом до содержания активного компонента 60 мас.%.

Полученные составы испытывают на их минимальную мощность дозировки для ингибирования гидратов согласно процедуре испытания 1. Минимальные мощности дозы



для прохождения, приведенные в таблице 4, относятся к требуемой минимальной дозировке активного ингредиента.

Таблица 2. Характеристики испытываемых амфифилов А)

Остаток	A1	A2	A3	A4
L	$-N(R^7)-C(=O)-$ $(CH_2)_2-N(R^6)-$ $(CH_2)_t-$	$-C(=O)-N(R^6)-$ $(CH_2)_t-$	$-CH(OH)-CH_2-$ $N(R^6)-(CH_2)_t-$	
R <sup>1</sup>	н-бутил	н-бутил	н-бутил	метил
R <sup>2</sup>	н-бутил	н-бутил	н-бутил	метил
R <sup>3</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>3</sub>
R <sup>5</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	кокосовый отрезок	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
R <sup>6</sup>	H	H	H	-
R <sup>7</sup>	H	-	-	-
t	3	3	3	3
X <sup>-</sup>	этилсульфат	акрилат	метилсульфат	ацетат

Кокосовый отрезок включает в качестве основных компонентов 51 мас.% C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> и 16 мас.% C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>.

Таблица 3. Характеризация испытываемых катионных поверхностно-активных веществ В), имеющих общую формулу N<sup>+</sup>(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>)(R<sup>19</sup>)(R<sup>20</sup>) Y<sup>-</sup>

	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>19</sup>	R <sup>20</sup>	Y <sup>-</sup>
B1	кокоалкил	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	бензил	Cl <sup>-</sup>
B2	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	бензил	Cl <sup>-</sup>
B3	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	бензил	Cl <sup>-</sup>
B4	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	бензил	Cl <sup>-</sup>
B5	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	бензил	Br <sup>-</sup>
B6	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	бензил	Cl <sup>-</sup>
B7	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	бензил	Cl <sup>-</sup>
B8	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	бензил	Cl <sup>-</sup>
B9	изо-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	бензил	этилсульфат
B10	кокалкил	CH <sub>3</sub>	кокалкил	бензил	Br <sup>-</sup>
B11 (сравн.)	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
B12 (сравн.)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br <sup>-</sup>
B13 (сравн.)	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br <sup>-</sup>
B14 (сравн.)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br <sup>-</sup>
B15 (сравн.)	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br <sup>-</sup>
B16 (сравн.)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Cl <sup>-</sup>

Кокосовый отрезок включает в качестве основных компонентов 51 мас.% C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> и 16 мас.% C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>.

Таблица 4а. Результаты испытаний в автоклаве (испытание компонентов, сравнение)

Пример	Ингибитор газогидратов (мас.% активн.комп.)		MED (мас.%)	Отделение воды (%)
	комп. А	комп. В		
1 (сравн.)	A1 (100)	-	0,30	80
2 (сравн.)	A2 (100)	-	0,30	84
3 (сравн.)	A3 (100)	-	0,30	76
4 (сравн.)	A4 (100)	-	0,30	74
5 (сравн.)	-	B1 (100)	>0,30 <sup>(а)</sup>	58
6 (сравн.)	-	B2 (100)	>0,30 <sup>(а)</sup>	62
7 (сравн.)	-	B3 (100)	>0,30 <sup>(а)</sup>	60
8 (сравн.)	-	B4 (100)	>0,30 <sup>(а)</sup>	60
9 (сравн.)	-	B5 (100)	>0,30 <sup>(а)</sup>	56
10 (сравн.)	-	B6 (100)	>0,30 <sup>(а)</sup>	62
11 (сравн.)	-	B7 (100)	>0,30 <sup>(а)</sup>	64
12 (сравн.)	-	B8 (100)	>0,30 <sup>(а)</sup>	60
13 (сравн.)	-	B9 (100)	>0,30 <sup>(а)</sup>	54
14 (сравн.)	-	B10 (100)	>0,30 <sup>(а)</sup>	60
15 (сравн.)	-	B11 (100)	>0,30 <sup>(а)</sup>	64
16 (сравн.)	-	B12 (100)	0,30	70
17 (сравн.)	-	B13 (100)	>0,30 <sup>(а)</sup>	76
18 (сравн.)	-	B14 (100)	>0,30 <sup>(а)</sup>	70
19 (сравн.)	-	B15 (100)	0,30	72
20 (сравн.)	-	B16 (100)	>0,30 <sup>(а)</sup>	70

(а) >0,30 мас.% означает, что при дозе 0,30 мас.% прохождения нет, и при более высоких концентрациях испытания не проводились

Таблица 4б. Результаты испытаний в автоклаве (составы, содержащие А1)

Пример	Ингибитор газогидратов (мас.% активн.комп.)		MED (мас.%)	Отделение воды (%)
	комп. А	комп. В		
21	A1 (50,0)	B1 (50,0)	0,10	86
22	A1 (71,4)	B1 (28,6)	0,05	88
23	A1 (50,0)	B2 (50,0)	0,15	88
24	A1 (71,4)	B2 (28,6)	0,10	88
25	A1 (50,0)	B3 (50,0)	0,10	86
26	A1 (71,4)	B3 (28,6)	0,10	90
27	A1 (50,0)	B4 (50,0)	0,10	86
28	A1 (71,4)	B4 (28,6)	0,05	88
29	A1 (28,6)	B4 (71,4)	0,10	86
30	A1 (50,0)	B6 (50,0)	0,10	88

31	A1 (71,4)	B6 (28,6)	0,05	92
32	A1 (50,0)	B7 (50,0)	0,10	88
33	A1 (71,4)	B7 (28,6)	0,05	88
34	A1 (50,0)	B10 (50,0)	0,15	86
35	A1 (71,4)	B10 (28,6)	0,15	86
36 (сравн.)	A1 (50,0)	B14 (50,0)	0,20	86
37 (сравн.)	A1 (71,4)	B14 (28,6)	0,20	84
38 (сравн.)	A1 (50,0)	B15 (50,0)	0,30	82
39 (сравн.)	A1 (71,4)	B15 (28,6)	0,25	84
40 (сравн.)	A1 (50,0)	B16 (50,0)	>0,30 <sup>(a)</sup>	84
41 (сравн.)	A1 (71,4)	B16 (28,6)	>0,30(a)	84

Таблица 4с. Результаты испытаний в автоклаве (составы, содержащие А2)

Пример	Ингибитор газогидратов (мас.% активн.комп.)		MED (мас.%)	Отделение воды (%)
	комп. А	комп. В		
42	A2 (50,0)	B1 (50,0)	0,05	94
43	A2 (71,4)	B1 (28,6)	0,05	96
44	A2 (28,6)	B1 (71,4)	0,10	94
45	A2 (50,0)	B2 (50,0)	0,15	94
46	A2 (71,4)	B2 (28,6)	0,10	94
49	A2 (50,0)	B4 (50,0)	0,05	98
50	A2 (71,4)	B4 (28,6)	0,05	96
51	A2 (50,0)	B5 (50,0)	0,10	96
52	A2 (71,4)	B5 (28,6)	0,10	96
53	A2 (80,0)	B6 (20,0)	0,05	98
54	A2 (50,0)	B6 (50,0)	0,05	96
55	A2 (20,0)	B6 (80,0)	0,15	94
56	A2 (50,0)	B7 (50,0)	0,10	94
57	A2 (71,4)	B7 (28,6)	0,05	96
58	A2 (50,0)	B9 (50,0)	0,15	96
59	A2 (71,4)	B9 (28,6)	0,10	94
60	A2 (50,0)	B10 (50,0)	0,15	96
61	A2 (71,4)	B10 (28,6)	0,15	96
62 (сравн.)	A2 (50,0)	B11 (50,0)	0,30	90
63 (сравн.)	A2 (71,4)	B11 (28,6)	0,25	92
64 (сравн.)	A2 (28,6)	B12 (71,4)	0,20	90
65 (сравн.)	A2 (50,0)	B12 (50,0)	0,20	90
66 (сравн.)	A2 (71,4)	B12 (28,6)	0,25	88

Таблица 4с (продолжение)

Пример	Ингибитор газогидратов (мас.% активн.комп.)		MED (мас.%)	Отделение воды (%)
	комп. А	комп. В		
67 (сравн.)	A2 (50,0)	B13 (50,0)	0,20	88
68 (сравн.)	A2 (71,4)	B13 (28,6)	0,20	86
69 (сравн.)	A2 (50,0)	B16 (50,0)	0,30	92
70 (сравн.)	A2 (71,4)	B16 (28,6)	0,25	92

Таблица 4d. Результаты испытаний в автоклаве (составы, содержащие А3)

Пример	Ингибитор газогидратов (мас.% активн.комп.)		MED (мас.%)	Отделение воды (%)
	комп. А	комп. В		
71	A3 (50,0)	B3 (50,0)	0,15	90
72	A3 (71,4)	B3 (28,6)	0,10	92
73	A3 (50,0)	B4 (50,0)	0,10	92
74	A3 (71,4)	B4 (28,6)	0,10	92
75	A3 (50,0)	B6 (50,0)	0,10	90
76	A3 (71,4)	B6 (28,6)	0,10	94
77	A3 (50,0)	B7 (50,0)	0,15	96
78	A3 (71,4)	B7 (28,6)	0,10	96
79	A3 (50,0)	B8 (50,0)	0,15	94
80	A3 (71,4)	B8 (28,6)	0,10	96
81	A3 (50,0)	B9 (50,0)	0,15	92
82	A3 (71,4)	B9 (28,6)	0,10	94
83 (сравн.)	A3 (50,0)	B11 (50,0)	>0,30 <sup>(a)</sup>	86
84 (сравн.)	A3 (71,4)	B11 (28,6)	0,30	86
85 (сравн.)	A3 (50,0)	B13 (50,0)	>0,30 <sup>(a)</sup>	84
86 (сравн.)	A3 (71,4)	B13 (28,6)	>0,30 <sup>(a)</sup>	86
87 (сравн.)	A3 (50,0)	B14 (50,0)	0,20	88
88 (сравн.)	A3 (71,4)	B14 (28,6)	0,20	88
89 (сравн.)	A3 (50,0)	B15 (50,0)	0,25	84
90 (сравн.)	A3 (71,4)	B15 (28,6)	0,25	86

Таблица 4е. Результаты испытаний в автоклаве (составы, содержащие А4)

Пример	Ингибитор газогидратов (мас.% активн.комп.)		MED (мас.%)	Отделение воды (%)
	комп. А	комп. В		
91	A4 (50,0)	B1 (50,0)	0,10	84
92	A4 (71,4)	B1 (28,6)	0,10	86
93	A4 (50,0)	B3 (50,0)	0,15	84
94	A4 (71,4)	B3 (28,6)	0,10	84
95	A4 (50,0)	B5 (50,0)	0,15	86
96	A4 (71,4)	B5 (28,6)	0,10	88
97	A4 (50,0)	B6 (50,0)	0,15	86
98	A4 (71,4)	B6 (28,6)	0,15	90
99	A4 (50,0)	B7 (50,0)	0,15	88
100	A4 (71,4)	B7 (28,6)	0,10	88
101	A4 (50,0)	B8 (50,0)	0,15	86
102	A4 (71,4)	B8 (28,6)	0,10	90
103	A4 (50,0)	B9 (50,0)	0,15	88
104	A4 (71,4)	B9 (28,6)	0,10	88
105 (сравн.)	A4 (50,0)	B12 (50,0)	0,30	80
106 (сравн.)	A4 (71,4)	B12 (28,6)	0,25	82
107 (сравн.)	A4 (50,0)	B13 (50,0)	0,20	80
108 (сравн.)	A4 (71,4)	B13 (28,6)	0,20	82
109 (сравн.)	A4 (50,0)	B16 (50,0)	>0,30 <sup>(a)</sup>	82
110 (сравн.)	A4 (71,4)	B16 (28,6)	>0,30 <sup>(a)</sup>	80

(а) >0,30 мас.% означает, что при дозе 0,30 мас.% прохождения нет, и при более высоких концентрациях испытания не проводились

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция ингибитора газогидратов, включающая

А) от 5 до 95 мас.% амфифила, имеющего гидрофобный хвост, соединенный с гидрофильной головной группой связующей частью, причем амфифил имеет общую формулу (1)



в которой

каждый из  $R^1$  и  $R^2$  независимо представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода; или при этом атом азота и группы  $R^1$  и  $R^2$  вместе образуют замещенную или незамещенную гетероциклическую группу;

$R^3$  отсутствует или присутствует в виде водорода или алкильной группы, имеющей от 1 до 8 атомов углерода, которая необязательно содержит гидроксигруппу или карбоксигруппу в положении 2;

L представляет собой связующую часть, включающую необязательно замещенную гидрокарбильную группу, имеющую по меньшей мере 2 соседних атома углерода, по меньшей мере один гетероатом, выбранный из азота и кислорода, и необязательно один или несколько дополнительных гетероатомов;

$R^5$  представляет собой гидрокарбильную группу, имеющую от 6 до 22 атомов углерода; и

$X^-$  присутствует в виде аниона, когда присутствует  $R^3$ ; и

В) от 5 до 95 мас.% катионного поверхностно-активного вещества, которое выбирают из четвертичных солей бензиламмония, имеющих, кроме бензильной группы, по меньшей мере одну  $C_8$ - $C_{18}$ -алкильную группу, связанную с атомом азота.

2. Композиция ингибитора газогидратов по п.1, где  $R^1$  и  $R^2$  независимо представляют собой алкильные группы, имеющие от 3 до 5 атомов углерода, предпочтительнее 4 или 5 и наиболее предпочтительно 4 атома углерода.

3. Композиция ингибитора газогидратов по пп. 1 или 2, где  $R^5$  представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую от 8 до 20 атомов углерода.

4. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 1-3, где  $R^3$  присутствует в виде водорода или в виде метильной группы.

5. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 1-4, где  $X^-$  выбирают из группы, состоящей из ионов гидроксида, карбоксилата, галогенида, сульфата, нитрита, нитрата, органического сульфоната, фосфата, органического фосфоната и их комбинаций.

6. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 1-5, где  $X^-$

представляет собой карбоксилат-анион.

7. Композиция ингибитора газогидратов по п. 6, где карбоксилат-анион выбирают из группы, состоящей из формиата, ацетата, пропионата, акрилата, метакрилата и их любой комбинации.

8. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 1-7, где связующая часть L содержит соединяющую цепь, которая составляет непосредственную связь между гидрофильной головной группой  $-N(R^1)(R^2)$ , соответственно  $[N(R^1)(R^2)(R^3)]^+X^-$ , и липофильным хвостом  $R^5$ , которая включает по меньшей мере 2 соседних атома углерода, по меньшей мере один гетероатом, выбранный из азота и кислорода, и необязательно один или несколько дополнительных гетероатомов, и которая может иметь заместители, присоединенные к ней.

9. Композиция ингибитора газогидратов по п. 8, где соединяющая цепь представляет собой необязательно замещенную гетероалифатическую цепь, включающую по меньшей мере один гетероатом, выбранный из азота и кислорода.

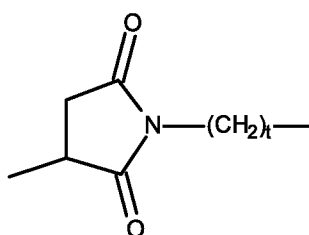
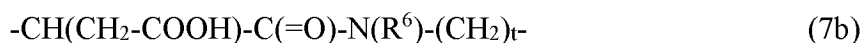
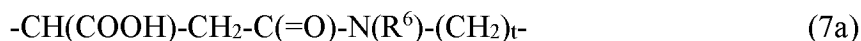
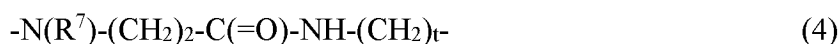
10. Композиция ингибитора газогидратов по п. 9, где по меньшей мере один гетероатом является атомом азота.

11. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 8-10, где соединяющая цепь представляет собой гетероалифатическую цепь, в которой одна или несколько несмежных групп  $CH_2$  заменены гетероатомом, выбранным из азота и кислорода, и необязательно одним или несколькими дополнительными гетероатомами, которые являются частью функциональной группы, выбранной из группы, состоящей из  $-C(=O)-O-$ ,  $-O-C(=O)-$ ,  $-C(=O)-NR^6$ ,  $-NR^7-C(=O)$ ,  $-NR^6-$ ,  $-R^7N-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-(SO)-$  или  $-(SO_2)-$ , где  $R^6$  представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, и  $R^7$  представляет собой водород или органическую часть, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, и предпочтительнее водород или алкильную группу, имеющую 1-20 атомов углерода.

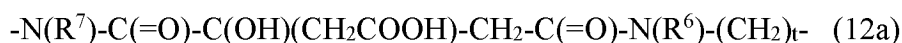
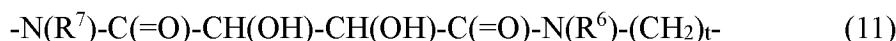
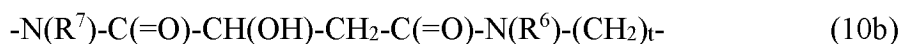
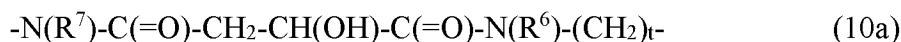
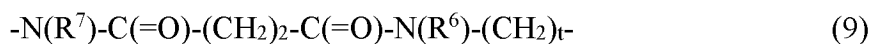
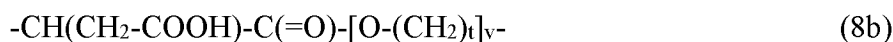
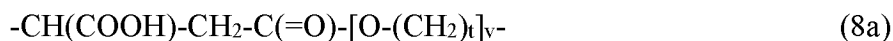
12. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 8-11, где соединяющая цепь включает одну или несколько алифатических групп, имеющих 2-10, предпочтительно 3-6 и особенно предпочтительно 2-4 соседних атома углерода, которые соединены друг с другом и/или с гидрофобным хвостом с помощью гетероатома, который может являться частью функциональной группы, выбранной из группы, состоящей из  $-C(=O)-O-$ ,  $-O-C(=O)-$ ,  $-C(=O)-N(R^6)$ ,  $-N(R^7)-C(=O)$ ,  $-N(R^6)-$ ,  $-(R^7)N-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-(SO)-$  или  $-(SO_2)-$ , где  $R^6$  представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, и  $R^7$  представляет собой водород или органическую часть, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, и предпочтительнее водород или алкильную группу, имеющую 1-20

атомов углерода.

13. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 1-12, где структура связующей части L соответствует одной из формул (2) – (12b):

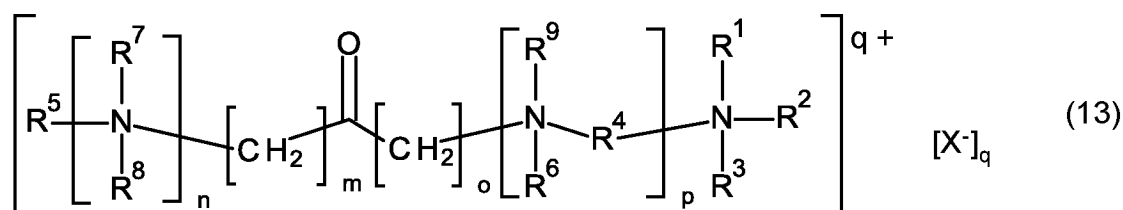


(7c)



в которых  $\text{R}^6$  представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, и  $\text{R}^7$  представляет собой водород или органическую часть, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, и предпочтительнее водород или алкильную группу, имеющую 1-20 атомов углерода.

14. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 1-13, где амфифил (A) представляет собой амидоамин согласно общей формуле (13)



в которой

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  и  $X^-$  имеют общие значения, указанные выше для формулы (1) и ее предпочтительных воплощений;

$R^4$  выбирают из группы, состоящей из  $-(CH_2)_t-$ ,  $-[(CH_2-CHR^{10})_s]-$ ,  $-(CH_2-CHR^{10}O)_u-$ ,  $(CH_2)_t-$  и их комбинаций;

$R^6$  представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, предпочтительнее имеющую 1-4 атома углерода, и особенно предпочтительно представляет собой водород, метильную или бутильную группу;

$R^7$  представляет собой водород или органическую часть, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, и предпочтительнее алкильную группу, имеющую 1-20 атомов углерода;

$R^8$  отсутствует или присутствует в виде водорода или алкильной группы, имеющей от 1 до 5 атомов углерода, предпочтительнее имеющей 1-4 атома углерода, и особенно предпочтительно представляющей собой метильную или бутильную группу, при условии, что когда  $m = 0$ ,  $R^8$  отсутствует;

$R^9$  отсутствует или присутствует в виде водорода или алкильной группы, имеющей от 1 до 5 атомов углерода, предпочтительнее имеющей 1-4 атома углерода, и особенно предпочтительно представляющей собой метильную или бутильную группу, при условии, что когда  $o = 0$ ,  $R^9$  отсутствует;

$R^{10}$  представляет собой алкильную группу, имеющую 1-4 атома углерода;

$m$  равен 0 или 2;

$n$  равен 0 или 1;

$o$  равен 0 или 2;

$p$  равен 0 или целому числу от 1 до 5;

$q$  равен 0 или целому числу от 1 до 6, но не превышает сумму  $n + p$ ;

$n+p$  равно целому числу от 1 до 6 и предпочтительно равно 1;

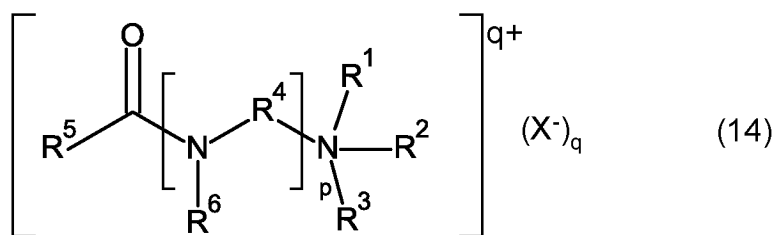
$s$  равен 1, 2 или 3;

$t$  равен 2, 3 или 4; и

$u$  равен целому числу от 1 до 100 и предпочтительно от 1 до 25.

15. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 1-13, где амфифил (A) представляет собой амидоамин согласно общей формуле (14)





в которой

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5$  и  $\text{X}^-$  имеют общие значения, указанные выше;

$\text{R}^4$  выбирают из  $-(\text{CH}_2)_t-$  и  $-[(\text{CH}_2-\text{CHR}^{10})_s]-$ , и предпочтительнее представляет собой  $-(\text{CH}_2)_t-$ ;

$\text{R}^6$  представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, и предпочтительнее представляет собой водород;

$\text{R}^{10}$  представляет собой алкильную группу, имеющую 1-4 атома углерода;

$p$  равен целому числу от 1 до 5;

$s$  равен 1, 2 или 3;

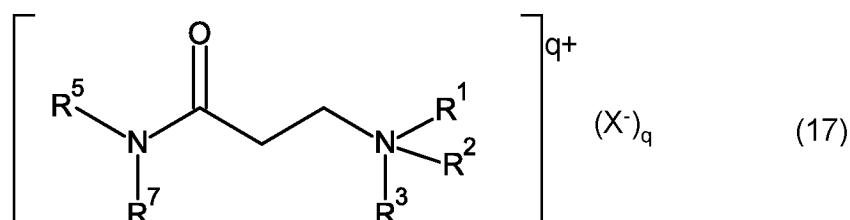
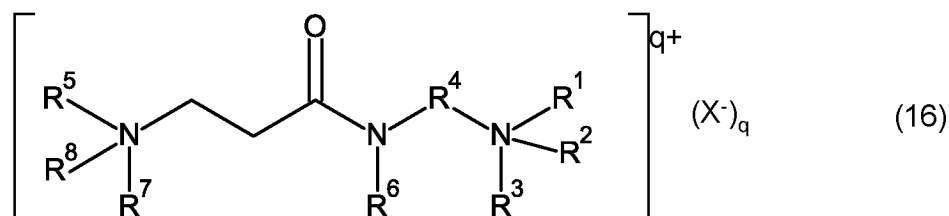
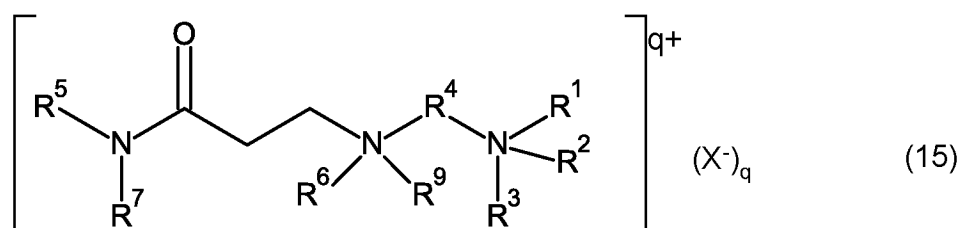
$t$  равен 2, 3 или 4 и наиболее предпочтительно  $t$  равен 3;

$q$  равен 0, когда  $\text{R}^3$  отсутствует, или  $q$  равен 1, когда  $\text{R}^3$  присутствует.

16. Композиция ингибитора газогидратов по п. 15, где соединение согласно формуле (14) является продуктом взаимодействия  $\text{N,N}$ -диалкиламиноалкиламина формулы  $\text{HN}(\text{R}^6)-\text{R}^4-\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$  с жирной кислотой, эфиром жирной кислоты или глицеридом.

17. Композиция ингибитора газогидратов по п. 15 или 16, где соединение согласно формуле (14) включает продукт, полученный взаимодействием амина, выбранного из 3-(диалкиламино)пропиламина и 2-(диалкиламино)этиламина, с растительным маслом или талловым маслом с последующей нейтрализацией кислотой, выбранной из минеральных кислот и карбоновых кислот, имеющих от 1 до 20 атомов углерода, или с последующей кватернизацией алкилирующим агентом, выбранным из органического галогенида, диметилсульфата, диэтилсульфата и  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -алкиленоксидов, и при этом диалкиламиногруппа 3-(диалкиламино)пропиламина включает две алкильные группы, выбранные независимо из группы, состоящей из метила, этила, пропила, бутила и их комбинаций; или при этом  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  вместе с атомом азота, к которому они присоединены, образуют замещенную или незамещенную гетероциклическую группу, имеющую 5 или 6 атомов в цикле.

18. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 1-13, где амфифил (A) представляет собой амидоамин согласно одной или нескольким формулам (15), (16) и/или (17)



в которых

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5$  и  $\text{X}^-$  имеют значения, указанные выше для формулы (1);

$\text{R}^4$  представляет собой  $-(\text{CH}_2)_t-$ ;

$\text{R}^6$  представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, предпочтительнее имеющую 2-4 атома углерода, и особенно предпочтительно представляет собой водород, метильную или бутильную группу;

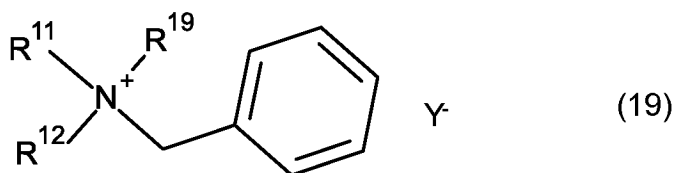
$\text{R}^7$  представляет собой водород или органическую часть, имеющую 1-20 атомов углерода, предпочтительнее водород или алкильную группу, имеющую 1-20 атомов углерода;

$\text{R}^8$  и  $\text{R}^9$  независимо отсутствуют или присутствуют в виде водорода или алкильной группы, имеющей от 1 до 5 атомов углерода, предпочтительнее имеющей 2-4 атома углерода, и особенно предпочтительно представляют собой водород, метильную или бутильную группу;

$q$  равен 0, когда  $\text{R}^3, \text{R}^8$  и  $\text{R}^9$  отсутствуют; и  $q$  равен 1, 2 или 3, в зависимости от присутствия одного или нескольких  $\text{R}^3, \text{R}^8$  и/или  $\text{R}^9$ ; и

$t$  равен 2, 3 или 4, и наиболее предпочтительно  $t$  равен 3.

19. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 1-18, где катионное поверхностно-активное вещество (В) представляет собой соединение бензиламмония формулы (19)



в которой

$R^{11}$  представляет собой алкильную группу, имеющую 8-18 атомов углерода,

$R^{12}$  представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода,

$R^{19}$  представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 18 атомов углерода, атомов углерода, и

$Y^-$  представляет собой анион.

20. Композиция ингибитора газогидратов по п. 19, где  $R^{12}$  и  $R^{19}$  представляют собой метильные группы.

21. Композиция ингибитора газогидратов по п. 19 или 20, где  $Y^-$  выбирают из группы, состоящей из ионов хлорида, бромиды, гидроксида, метосульфата, этосульфата и их комбинаций.

22. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 1-21, где доля катионного поверхностно-активного вещества (B) составляет от 10 до 85 мас.% относительно общей массы (A) и (B).

23. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 1-22, где массовое соотношение между амфифилом (A) и катионным поверхностно-активным веществом (B) составляет от 20:1 до 1:20, предпочтительнее от 1:10 до 10:1.

24. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 1-23, дополнительно содержащая дополнительное поверхностно-активное вещество (C), отличающееся от (A) и (B), в количестве до 30 мас.% относительно общей массы (A) и (B).

25. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 1-24, содержащая 1-30 мас.% по меньшей мере одного дополнительного поверхностно-активного вещества (C), отличающегося от (A) и (B), выбранного из группы, состоящей из анионных, неионогенных, амфотерных и/или катионных поверхностно-активных веществ.

26. Композиция ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 1-25, дополнительно включающая по меньшей мере один кинетический ингибитор газогидратов, отличающийся от (A), (B) и (C).

27. Состав ингибитора газогидратов, включающий композицию ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 1-26 и по меньшей мере один разбавитель.

28. Состав ингибитора газогидратов по п. 27, где разбавитель выбирают из

одноатомных низших спиртов, гликолей, растворителей простых эфиров, растворителей кетонов, сложных эфиров, ацетонитрила, воды и алифатических, ароматических, алкилароматических растворителей и их смесей.

29. Состав ингибитора газогидратов по п. 27 или 28, где разбавитель присутствует в составе ингибитора в диапазоне от 0,1 мас.% до 95 мас.% относительно общей массы (А), (В), необязательного (С) и разбавителя.

30. Способ ингибирования образования агломератов и/или пробок газогидратов, включающий приведение системы, содержащей углеводороды и воду, подверженной образованию газогидратов, в контакт с композицией по одному или нескольким пп. 1-26 или составом ингибитора газогидратов по одному или нескольким пп. 27-29.

31. Способ по п. 30, где давление во время контактирования выше атмосферного давления и предпочтительно выше 1 МПа.

32. Способ по одному или обоим пп. 30 или 31, где углеводород представляет собой природный газ, причем основную часть газа составляют углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

33. Применение композиции по одному или нескольким пп. 1-26 и/или состава одному или нескольким пп. 27-29 для ингибирования образования агломератов и/или пробок газогидратов в системе, содержащей углеводороды и воду.

34. Способ улучшения характеристик имеющего общую формулу (1) ингибитора гидратов амфифила (А) по п.1, включающий добавление к амфифилу (А) катионного поверхностно-активного вещества (В), выбранного из четвертичных солей бензиламмония, имеющих, кроме бензильной группы, по меньшей мере одну C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-алкильную группу, связанную с атомом азота, причем катионное поверхностно-активное вещество добавляют к (А) в количестве 5-95 мас.% по отношению к общему количеству (А) и (В).

35. Применение катионного поверхностно-активного вещества (В), выбранного из четвертичных солей бензиламмония, имеющих, кроме бензильной группы, по меньшей мере одну C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-алкильную группу, связанную с атомом азота, для улучшения характеристик ингибитора гидратов амфифила (А) общей формулы 1 по п.1, причем катионное поверхностно-активное вещество применяют в количестве 5-95 мас.% по отношению к общему количеству (А) и (В).

36. Смесь углеводородов и воды, включающая композицию по одному или нескольким пп. 1-26 или состав по одному или нескольким пп. 27-29, имеющая пониженную склонность к образованию агломератов гидратов углеводородов в условиях образования гидратов.