

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202291823 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.09.22(51) Int. Cl. C09K 8/035 (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01)
C09K 8/524 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2020.12.04

(54) СПОСОБ И КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗА ЗАКУПОРИВАНИЕМ
ГАЗОГИДРАТАМИ ПУТЕМ ДОБАВЛЕНИЯ СИНЕРГЕТИЧЕСКИ ДЕЙСТВУЮЩЕЙ
СМЕСИ С АЛКОКСИЛАТАМИ ЖИРНЫХ СПИРТОВ, ЖИРНЫХ АМИНОВ ИЛИ
ЖИРНЫХ КИСЛОТ

(31) 62/946,679; 17/099,494

(32) 2019.12.11; 2020.11.16

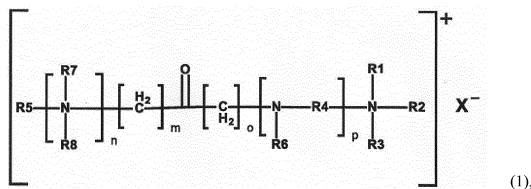
(33) US

(86) PCT/EP2020/084722

(87) WO 2021/115972 2021.06.17

(71) Заявитель:
КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД
(CH)(72) Изобретатель:
Лайнвебер Дирк (DE), Ворд Захари
Томас (US), Хёфельман Феликс (DE),
Уайлд Джонатан (US)(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к композиции ингибитора газовых гидратов, включающей А) соединение согласно формуле



в которой R1 представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода; R2 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода; R3 отсутствует или присутствует в виде водорода и органических частей, имеющих от 1 до 20 атомов углерода; R4 выбирают из $-(\text{CH}_2)_t-$, $-[(\text{CH}_2-\text{CHR}^6)_t]-$, $-(\text{CH}_2-\text{CHR}^6\text{O})_t-(\text{CH}_2)_t-$ и их комбинаций; R5 представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую 4-22 атома углерода; R6 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода; R7 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода; R8 отсутствует или присутствует в виде водорода или органических частей, имеющих от 1 до 20 атомов углерода; t равен 2, 3 или 4; u равен целому числу от 0 до 100; n равен 0 или 1; m равен 0 или 2; o равен 0 или 2; p равен 0 или 1; X⁻ представляет собой анион, и В) неионогенное поверхностно-активное вещество, которое выбирают из алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных спиртов, алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных аминов, алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных кислот и алкоксилированных амидов C₈-C₁₈ жирных кислот, и способу применения композиции ингибитора газогидратов.

202291823

A1

A1

202291823

СПОСОБ И КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗА ЗАКУПОРИВАНИЕМ ГАЗОГИДРАТАМИ ПУТЕМ ДОБАВЛЕНИЯ СИНЕРГЕТИЧЕСКИ ДЕЙСТВУЮЩЕЙ СМЕСИ С АЛКОКСИЛАТАМИ ЖИРНЫХ СПИРТОВ, ЖИРНЫХ АМИНОВ ИЛИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

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.

Когда молекулы углеводородного газа растворяются в воде, водородная сеть молекул воды инкапсулирует молекулы газа с образованием структуры, подобной клетке, или гидрата. Более высокие давления и более низкие температуры способствуют образованию таких структур. Такие гидраты растут путем инкапсулирования больше и больше газообразных молекул с образованием кристаллической массы. Кристаллическая масса агломерируется с образованием большей массы, что может привести к закупорке линии передачи. Углеводородные газы, которые образуют большинство гидратов, включают метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, н-пентан, изопентан и комбинации этих газов.

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 таких термодинамических ингибиторов в этих областях применения практически неосуществимо из-за логистических ограничений подачи и перекачки таких огромных количеств жидкостей в зачастую отдаленные места.

Кинетические ингибиторы гидратов идентифицированы как предотвращающие такие образования 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. Такие кинетические ингибиторы гидратов содержат части, схожие с ранее упомянутыми молекулами газа. Полагают, что такие кинетические ингибиторы препятствуют росту кристаллов гидрата, внедряясь в растущие кристаллы гидрата,

посредством чего нарушают дальнейший рост кристаллов гидрата. Растущие кристаллы гидрата нуждаются в завершении каркаса путем объединения с частичными гидратоподобными каркасами вокруг частей кинетического ингибитора гидрата, содержащих гидратоподобные группы. Такие ингибиторы 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) и поли(N-винилкапролактан).

В отличие от кинетических ингибиторов гидратов, антиагломеранты эффективны только в присутствии нефтяной фазы. Антиагломеранты не ингибируют образование газогидратов до такого же уровня, как кинетические ингибиторы, а их основной активностью является предотвращение агломерации кристаллов гидрата. 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.

Примеры некоторых химических веществ, действующих как антиагломеранты, приводятся в US-5460728, 5648575, 5879561 и 6596911. В этих патентах описывается применение солей четвертичного аммония, имеющих по меньшей мере три алкильные группы с четырьмя или пятью атомами углерода и длинноцепную углеводородную группу, содержащую 8-20 атомов. Примеры композиций включают бромид трибутилгексадецилфосфония и бромид трибутилгексадециламмония.

В US-5460728 описывается применение 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 четыре-шесть атомов углерода.

В US-5648575 описываются очень схожие композиции, имеющие три или четыре органические группы в своих молекулах, по меньшей мере три из которых имеют по меньшей мере четыре атома углерода, т.е., две линейные или разветвленные алкильные группы, имеющие по меньшей мере четыре атома углерода, и с дополнительной органической частью, содержащей цепь из по меньшей мере четырех атомов углерода.

В US-5879561 описывается применение 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.

В US-6369004 B1 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.

В US-6015929 описывается применение в качестве антиагломерантов специфических цвиттерионных соединений, таких как $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3^-$. Синтез такого продукта включает использование бутилсульфона.

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. Способ можно применять для предотвращения или уменьшения или смягчения закупорки водоводов, труб, линий передачи, клапанов и других мест или оборудования, где в данных условиях могут образовываться твердые частицы гидрата углеводородов. По меньшей мере одно амидное соединение добавляют в технологический поток, где соединение может быть смешано с другим соединением, выбранным из аминспиртов, сложных эфиров, солей четвертичного аммония, фосфония или сульфония, бетаинов, оксидов аминов, других амидов, простых солей аминов и их комбинаций.

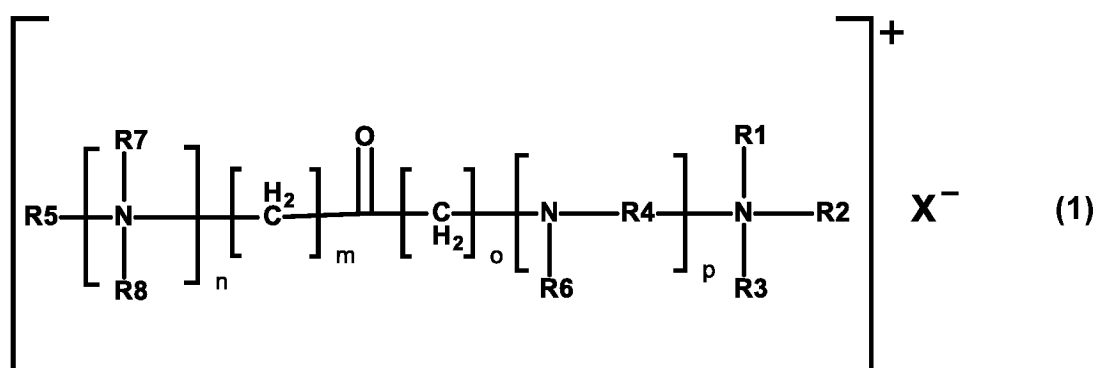
Однако сохраняется потребность в соединениях ингибиторах гидратов, которые эффективно предотвращают агломерацию гидратов в процессах транспортировки и обработки нефти и газа. Было бы желательно идентифицировать соединения ингибиторы гидратов, которые эффективны при более низких дозировках, высоких давлениях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

Неожиданно обнаружено, что ингибитор газовых гидратов, включающий амидоамин жирной кислоты, который необязательно находится в форме катионного соединения аммония, будет усиливаться по эффективности в качестве ингибитора гидратов при применении в смеси вместе с поверхностно-активным веществом-

синергистом, которое включает неионогенное поверхностно-активное вещество, которое выбирают из алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных спиртов, алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных аминов, алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных кислот и алкоксилированных амидов C₈-C₁₈ жирных кислот.

В первом воплощении настоящее изобретение относится к композиции ингибитора газовых гидратов, включающей

А) от 5 до 95 мас.% соединения согласно формуле (1)



в которой

R1 представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода;

R2 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода;

R3 отсутствует или присутствует в виде водорода и органических частей, имеющих от 1 до 20 атомов углерода;

R4 выбирают из $-(\text{CH}_2)_t-$, $-(\text{CH}_2-\text{CHR}^6)_t-$, $-(\text{CH}_2-\text{CHR}^6\text{O})_u-(\text{CH}_2)_t-$ и их комбинаций;

R5 представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую 4-22 атома углерода;

R6 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода;

R7 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода;

R8 отсутствует или присутствует в виде водорода или органических частей, имеющих от 1 до 20 атомов углерода;

t равен 2, 3 или 4;

u равен целому числу от 0 до 100;

n равен 0 или 1;

m равен 0 или 2;

o равен 0 или 2;

p равен 0 или 1;

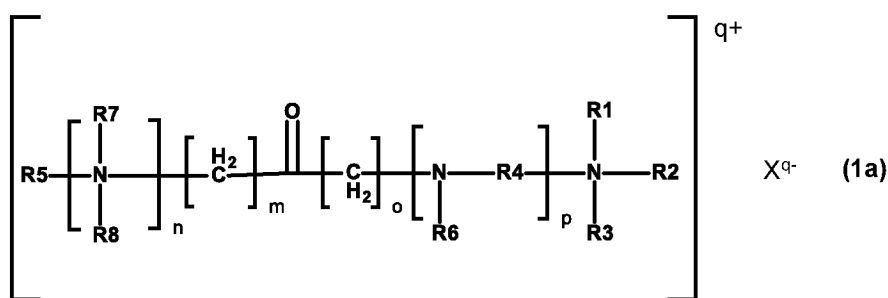
X⁻ представляет собой анион,

и

В) от 5 до 95 мас.% соединения, которое представляет собой поверхностно-активное вещество-синергист, которое выбирают из алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных спиртов, алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных аминов, алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных кислот и алкоксилированных амидов C₈-C₁₈ жирных кислот.

Поверхностно-активное вещество-синергист представляет собой поверхностно-активное вещество, которое усиливает действие ингибитора газогидрата. Наличие или отсутствие синергизма между компонентами А) и В) определяют по уменьшенной мощности дозы для предотвращения агломерации газогидрата по сравнению с мощностью дозы, требуемой для каждого из отдельных компонентов. Снижение мощности дозирования составляет по меньшей мере 10-40 мас.%, предпочтительно 20-40 мас.% и наиболее предпочтительно 25-40 мас.%.

В предпочтительном воплощении настоящее изобретение относится к композиции ингибитора газовых гидратов, в которой А) представляет собой соединение согласно формуле (1a)



в которой

R1 представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода;

R2 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода;

R3 отсутствует или присутствует в виде водорода и органических частей, имеющих от 1 до 20 атомов углерода;

R4 выбирают из $-(\text{CH}_2)_t-$, $-(\text{CH}_2-\text{CHR}^6)_t-$, $-(\text{CH}_2-\text{CHR}^6\text{O})_n-(\text{CH}_2)_t-$ и их комбинаций;

R5 представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую 4-22 атома углерода;

R6 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода;

R7 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов

углерода;

R8 отсутствует или присутствует в виде водорода или органических частей, имеющих от 1 до 20 атомов углерода;

t равен 2, 3 или 4;

u равен целому числу от 0 до 100;

n равен 0 или 1;

m равен 0 или 2;

o равен 0 или 2;

p равен 0 или 1;

q равен целому числу от 0 до 2;

X⁻ представляет собой анион,

причем q равен 0, когда R3 и R8 отсутствуют; q равен 1, когда присутствует один из R3 и R8, а другой отсутствует; и q равен 2, когда R3 и R8 присутствуют оба.

В предпочтительном воплощении неионогенное поверхностно-активное вещество (B) представляет собой алкоксилированный C₈-C₁₈ жирный спирт, алкоксилированный C₈-C₁₈ жирный амин, алкоксилированную C₈-C₁₈ жирную кислоту и/или алкоксилированный амид C₈-C₁₈ жирной кислоты общей формулы (19)



в которой

R¹ представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую 8-18 атомов углерода;

Y представляет собой -O-, -N(R¹⁹)-, -C(=O)-O- или -C(=O)-N(R¹⁹)-;

A представляет собой C₁-C₄-алкиленовую группу;

R¹² представляет собой водород, алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, бензильную группу или -C(O)-R²⁰;

R¹⁹ представляет собой водород, алкильную группу, имеющую от 1 до 18 атомов углерода, алкенильную группу, имеющую 3-18 атомов углерода, или группу формулы - (AO)_w-R¹²;

R²⁰ представляет собой C₁-C₅-гидрокарбильную группу; и

w равен целому числу от 1 до 25.

В предпочтительном воплощении R¹¹ представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую от 8 до 16 и предпочтительнее от 10 до 14 атомов углерода, например, от 8 до 14, или от 10 до 18 или от 10 до 16 атомов углерода. Алкильная или алкенильная группа может быть линейной или разветвленной. Предпочтительно она является линейной. Ненасыщенные алкенильные группы R¹¹

содержат одну или две двойные связи. Примерами предпочтительных алкильных или алкенильных групп являются октил, 2-этилгексил, изононил, децил, изоундецил, додецил, изотридецил, тетрадецил, пентадецил, гексадецил, октадецил, олеил и их любые смеси. В предпочтительном воплощении R^{11} включает смесь различных алкильных групп в пределах заданной длины цепей.

Когда Y представляет собой кислород, неионогенное поверхностно-активное вещество (В) представляет собой алкоксилированный жирный спирт. Когда Y представляет собой $N(R^{19})$, неионогенное поверхностно-активное вещество (В) представляет собой алкоксилированный жирный амин. Когда Y представляет собой группу формулы $-C(=O)-O-$, неионогенное поверхностно-активное вещество (В) представляет собой алкоксилированную жирную кислоту. Когда Y представляет собой группу формулы $-C(=O)-N(R^{19})-$, неионогенное поверхностно-активное вещество (В) представляет собой алкоксилированный амид жирной кислоты. Термины «алкоксилированный жирный спирт», «алкоксилированный жирный амин», «алкоксилированная жирная кислота» и «алкоксилированный амид жирной кислоты» охватывают продукты прямого алкоксилирования жирных спиртов, жирных кислот и жирных аминов, где R^{12} представляет собой водород, а также их кэпированные производные, такие как, например, сложные эфиры и простые эфиры. В предпочтительных сложных эфирах R^{12} представляет собой группу формулы $-C(=O)-R^{20}$. В предпочтительных простых эфирах R^{12} представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, или бензильную группу. В предпочтительном воплощении R^{12} представляет собой водород. В другом предпочтительном воплощении R^{12} представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода. Алкильная группа может быть линейной или разветвленной. Предпочтительнее она является линейной. Примерами предпочтительных остатков R^{12} являются метил, этил, пропил, н-бутил, втор-бутил и трет-бутил. Особенно предпочтительной является метильная группа.

Жирный спирт, жирная кислота и жирный амин, являющиеся основой для алкоксилирования, могут быть синтетического происхождения или могут быть получены из возобновляемых источников. Предпочтительными возобновляемыми источниками жирных спиртов, жирных кислот и жирных аминов являются, например, кукурузное масло, масло канолы, кокосовое масло, хлопковое масло, сафлоровое масло, сезамовое масло, подсолнечное масло, пальмовое масло, соевое масло, оливковое масло, конопляное масло, масло зародышей пшеницы, пальмоядровое масло, талловый жир, твердый талловый жир и их любая комбинация.

В предпочтительном воплощении жирный амин, являющийся основой для алкоксилирования, является первичным амином. При алкоксилировании первичного амина R^{19} будет представлять собой группу, имеющую формулу $-(AO)_w-H$. В другом предпочтительном воплощении жирный амин, являющийся основой для алкоксилирования, представляет собой вторичный амин, в котором R^{19} представляет собой алкильную или алкенильную группу. В предпочтительном воплощении R^{19} представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую от 5 до 18 атомов углерода и предпочтительнее имеющую от 8 до 16 и особенно предпочтительно от 10 до 14 атомов углерода, как, например, от 5 до 16, или от 5 до 14, или от 8 до 18, или от 8 до 14, от 10 до 18 или от 10 до 16 атомов углерода. Алкильная или алкенильная группа может являться линейной или разветвленной. Предпочтительно она является линейной. Алкильная группа является насыщенной. Алкенильная группа может иметь одну или две двойные связи. Примерами предпочтительных алкильных или алкенильных остатков являются метил, этил, октил, 2-этилгексил, изононил, децил, изоундецил, додецил, изотридецил, тетрадецил, пентадецил, гексадецил, октадецил, олеил и их любые смеси. В предпочтительном воплощении R^{19} включает смесь различных алкильных или алкенильных групп в пределах заданной длины цепей. В таком воплощении R^{19} может быть таким же, как R^{11} , или он может отличаться. В предпочтительном воплощении R^{11} и R^{19} являются одинаковыми.

В другом предпочтительном воплощении алкиоксилированный амид жирной кислоты представляет собой третичный амид, в котором R^{19} представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 18 атомов углерода, алкенильную группу, имеющую от 3 до 18 атомов углерода, или группу формулы $-(AO)_w-R^{12}$. Предпочтительнее R^{19} представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, например, метильную, этильную, пропильную или бутильную группу. Особенно предпочтительной R^{19} является группа формулы $-(AO)_w-R^{12}$.

В предпочтительном воплощении A представляет собой алкиленовую группу, имеющую 2 или 3 атома углерода, и особенно предпочтительную, имеющую 2 атома углерода. Группа $-(AO)_w-$ является производной от алкиленоксида, такого как, например, окись этилена, окись пропилена, окись бутилена или их любая смесь. Особенно предпочтительным алкиленоксидом является окись этилена.

Предпочтительно степень алкоксилирования w составляет от 2 до 20 и предпочтительнее от 4 до 15, как, например, от 1 до 20, или от 1 до 15, или от 2 до 25, или от 2 до 15, или от 4 до 25, или от 4 до 20. В предпочтительном воплощении распределение алкоксимеров является широким. В другом предпочтительном воплощении распределение

алкоксимеров является плотным и достигается с помощью катализатора с узким диапазоном действия.

В конкретном воплощении дополнительное неионогенное поверхностно-активное вещество представляет собой алкоксилат жирной кислоты, экипированный алкильной группой C_1 - C_5 , и особенно предпочтительно метильной группой. Такие алкоксилаты можно получить, например, путем алкоксилации и особенно предпочтительно путем этоксилирования метиловых эфиров жирных кислот с использованием катализатора для внедрения.

Неионогенные поверхностно-активные вещества (В) и способы их получения хорошо известны специалистам в данной области техники.

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 и без него водная композиция с поверхностно-активным веществом должна иметь более низкое поверхностное натяжение.

Добавляемые поверхностно-активные вещества для использования в настоящем изобретении обычно содержат гидрофобные группы, такие как алкенил, циклоалкенил, алкил, циклоалкил, арил, алкил/арил или более сложные арильные (как в нефтяных сульфонатах) части, представляющие собой от C_8 до C_{22} , предпочтительно C_{10} - C_{20} , обычно C_{12} - C_{18} , и гидрофильную часть, которая предпочтительно представляет собой полиэтоксигруппу с 5-20 этоксизвеньями. Другими гидрофобными группами, включенными в изобретение, являются полисилоксановые группы и полиоксипропиленовые группы.

Добавляемое 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, олефинсульфоната, алкансульфоната, сульфата алкилфенола, сульфата простого эфира алкилфенола, сульфата алкилэтанотиоамида, сульфата простого эфира алкилэтанотиоамида, или альфа-сульфожиры кислоты или ее эфира, каждый из которых имеет по меньшей мере одну алкильную или алкенильную группу с от C_8 до C_{22} , чаще C_{10} - C_{20} алифатическими атомами.

Выражение «простой эфир» в настоящем описании здесь и далее относится к соединениям, содержащим одну или несколько глицирильных групп и/или оксиалкиленовую или полиоксиалкиленовую группу, в особенности группу, содержащую от 1 до 150 оксиэтиленовых и/или оксипропиленовых групп. Дополнительно или с другой

стороны могут присутствовать одна или несколько оксибутиленовых групп. Например, сульфированным или сульфатированным поверхностно-активным веществом может являться додецилбензолсульфонат натрия, гексадецилбензолсульфонат калия, додецилдиметилбензолсульфонат натрия, лаурилсульфат натрия, сульфат(таловое масло) натрия, олеилсульфат калия, лаурилсульфат аммония, лаурилмоноэтотоксисульфат аммония или сульфат цетил(10 моль этотоксилата)моноэтаноламина.

Дополнительные анионные поверхностно-активные вещества, которые можно добавлять по настоящему изобретению, включают алкилсульфосукцинаты, такие как дигексилсульфосукцинат натрия, сульфосукцинаты простого алкилового эфира, алкилсульфосукцинаматы, алкилетсульфосукцинаматы, ацилсаркозинаты, ацилтауриды, изетионаты, мыла, такие как стеараты, пальмитаты, резинаты, олеаты, линолеаты и алкилеткарбоксилаты.

Дополнительно можно использовать анионные эфиры фосфаты и алкилфосфонаты, алкиламино- и иминометиленфосфонаты. В каждом случае дополнительное анионное поверхностно-активное вещество обычно содержит по меньшей мере одну алкильную или алкенильную цепь, имеющую от C₈ до C₂₂, предпочтительно C₁₀-C₂₀. В случае простых эфиров имеется одна или более глицерильных групп и/или от 1 до 150 оксиэтиленовых и/или оксипропиленовых и/или оксибутиленовых групп. 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.

Поверхностно-активное вещество как компонент в настоящем изобретении может дополнительно содержать или состоять из неионогенных поверхностно-активных веществ. Неионогенным поверхностно-активным веществом могут являться, например, C₈-C₂₂-алканоламиды моно- или ди(низший алканол)амин, такие как моноэтаноламид кокосового ореха. Другие неионогенные поверхностно-активные вещества, которые могут необязательно присутствовать, включают третичные ацетиленовые гликоли, полиэтоксильированные спирты, полиэтоксильированные меркаптаны, глюкоамины и их алкоксилаты, глюкоамиды и их алкоксилаты, алкилполиглюкакислоты, полиэтоксильированные карбоновые кислоты, полиэтоксильированные амины, полиэтоксильированные алкилоламиды, полиэтоксильированные алкилфенолы, полиэтоксильированные сложные эфиры глицерина, полиэтоксильированные сложные эфиры сорбитана, полиэтоксильированные эфиры фосфаты и пропоксильированные или этотоксильированные и пропоксильированные аналоги всех вышеупомянутых

этоксилированных неионогенных соединений, причем все они имеют C₈-C₂₂-алкильную или -алкенильную группу и до 20 этиленокси- и/или пропиленоксигрупп. Также включаются блоксополимеры полиоксипропилен/полиэтиленоксид, сополимеры полиоксибутилен/полиоксиэтилен и сополимеры полиоксибутилен/полиоксипропилен. Соединения полиэтиокси, полиоксипропилена и полиоксибутилена могут иметь концевые кэпирующие группы, например, бензильные группы, чтобы уменьшить склонность к пенообразованию.

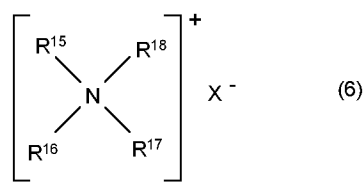
Композиции по настоящему изобретению могут дополнительно содержать амфотерное поверхностно-активное вещество. Амфотерным поверхностно-активным веществом может являться, например, бетаин, например бетаин формулы $(R^{13})_3N^+CH_2COO^-$, где каждый R^{13} может быть одним и тем же или отличаться и представляет собой алкильную, циклоалкильную, алкенильную или алкарильную группу, и предпочтительно по меньшей мере одна, и предпочтительнее не более одной R^{13} имеет в среднем от C₈ до C₂₀, например, C₁₀-C₁₈ алифатической природы, а каждая другая R^{13} имеет в среднем от C₁ до C₄.

Дополнительные амфотерные поверхностно-активные вещества для применения согласно настоящему изобретению включают четвертичные имидазолины, сульфаты простых эфиров алкиламинов, сульфобетаины и другие четвертичные амины или кватернизованные имидазолиновые сульфокислоты и их соли, и цвиттерионные поверхностно-активные вещества, например N-алкилтаурины, карбоксилаты амидоаминов, такие как $R^{14}CONH(CH_2)_2N''(CH_2CH_2CH_3)_2CH_2CO^-$, и амидокислоты, имеющие в каждом случае углеводородные группы, способные придавать свойства поверхностно-активного вещества (R^{14} представляет собой или алкильные, циклоалкилалкенильные или алкарильные группы, имеющие от C₈ до C₂₀ алифатической природы). Типичные примеры включают 2-алкил(таловое масло), 1-амидоалкил(таловое масло), 1-карбоксиметилимидазолин и 2-алкил(кокосовое масло)-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 C₈-C₂₀-алкильную или -алкенильную группу, и гидрофильную часть, содержащую аминную или четвертичную аммониевую группу и карбоксилатную, сульфатную или сульфокислотную группу.

Композиции по настоящему изобретению могут дополнительно содержать другое амфотерное поверхностно-активное вещество, такое как оксид амина, например оксид амина, содержащий одну или две (предпочтительно одну) C₈-C₂₂-алкильную группу,

причем оставшийся заместитель или заместители предпочтительно представляют собой низшие алкильные группы, например C₁-C₄-алкильные группы, или бензильные группы. Особенно предпочтительными для использования согласно настоящему изобретению являются поверхностно-активные вещества, которые эффективны в качестве смачивающих агентов, обычно такие поверхностно-активные вещества эффективны при снижении поверхностного натяжения между водой и гидрофобной твердой поверхностью. Предпочтительны поверхностно-активные вещества, которые не стабилизируют пену в значительной степени.

Композиции по настоящему изобретению также могут включать дополнительные катионные поверхностно-активные вещества. Дополнительное катионное поверхностно-активное вещество может представлять собой, например, четвертичное аммониевое соединение формулы (6)



в которой

R¹⁸ представляет собой алифатическую углеводородную группу C₅-C₂₁,

X представляет собой анионный противоион, и

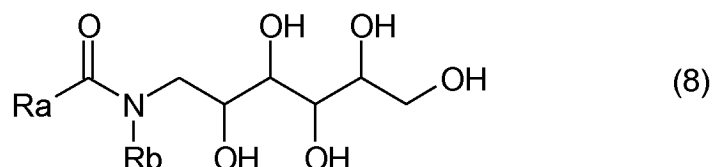
R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ обычно наиболее часто выбирают из группы, включающей водород, метильные, этильные, аллильные, пропильные, бутильные, фенильные или бензильные остатки.

Дополнительные алкиламмониевые поверхностно-активные вещества для применения согласно изобретению имеют одну или самое большее две длинные алифатические цепи на молекулу (например, цепи, имеющие в среднем C₈-C₂₀ каждая, обычно C₁₂-C₁₈, и две или три короткоцепные алкильные группы, имеющие C₁-C₄ каждая, например, метильные или этильные группы, предпочтительно метильные группы. Типичные примеры включают соли додецилтриметиламмония. Также применимы соли бензалкония, имеющие одну C₈-C₂₀-алкильную группу, две C₁-C₄-алкильные группы и бензильную группу. Другой применимый класс катионных поверхностно-активных веществ согласно настоящему изобретению включает N-алкилпиридиниевые соли, в которых алкильная группа имеет в среднем от C₈ до C₂₂, предпочтительно C₁₀-C₂₀. Также можно использовать другие соли подобным образом алкилированных гетероциклических соединений, такие как соли N-алкилизохинолина. Применимы соли алкиларилдиалкиламмония, в которых алкиларильная группа представляет собой

алкилбензольную группу, имеющую в среднем от C_8 до C_{22} , предпочтительно C_{10} - C_{20} , и две другие алкильные группы обычно имеют от C_1 до C_4 , например, метильные группы. Другие классы катионных поверхностно-активных веществ, которые используются в настоящем изобретении, включают так называемые алкилимидазолиновые или кватернизованные имидазолиновые соли, имеющие по меньшей мере одну алкильную группу в молекуле с от C_8 до C_{22} в среднем, предпочтительно C_{10} - C_{20} . Типичные примеры включают соли алкилметилгидроксиэтилимидазолия, соли алкилбензилгидроксиэтилимидазолия и соли 2-алкил-1-алкиламидоэтилимидазолина. Другой класс катионных поверхностно-активных веществ для применения согласно настоящему изобретению включает амидоамины, такие как амидоамины, образовавшиеся при взаимодействии жирной кислоты, имеющей C_2 - C_{22} , или эфира, глицерида или подобного их производного, образующего амид, с ди- или полиамином, таким как, например, этилендиамин или диэтилентриамин, в такой пропорции, чтобы оставалась по меньшей мере одна свободная аминогруппа. Подобным образом можно использовать кватернизованные амидоамины. Соли алкилфосфония и гидроксиалкилфосфония, имеющие одну C_8 - C_{20} -алкильную группу и три алкильные или гидроксиалкильные группы C_1 - C_4 , также можно использовать в качестве катионных поверхностно-активных веществ в настоящем изобретении. Обычно дополнительным катионным поверхностно-активным веществом может быть любое водорастворимое соединение, имеющее положительно ионизованную группу, обычно включающую атом азота, и или одну, или две алкильные группы, каждая из которых имеет в среднем от C_8 до C_{22} . Анионная часть 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, имеющий до C_4 , такой как высший алкилсульфат или органический сульфонат. Полифторированные анионные, неионогенные или катионные поверхностно-активные вещества также можно применять в композициях по настоящему изобретению. Примерами таких поверхностно-активных веществ являются полифторированные алкилсульфаты и полифторированные соединения четвертичного аммония.

Можно использовать смеси двух или более из вышеуказанных поверхностно-активных веществ. В частности, можно использовать смеси неионогенных поверхностно-активных веществ с катионными и/или амфотерными и/или семиполярными поверхностно-активными веществами или с анионными поверхностно-активными веществами. Обычно избегают смесей анионных и катионных поверхностно-активных веществ, которые часто менее совместимы друг с другом.

В одном воплощении используется дополнительное поверхностно-активное вещество, включающее по меньшей мере один N-алкил-N-ацилглюкамин



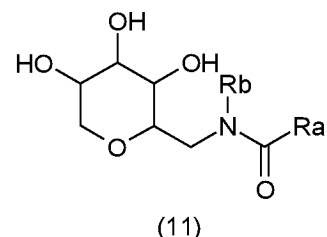
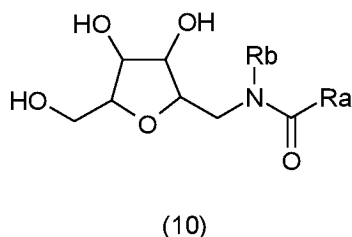
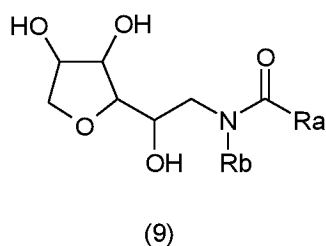
в котором

Ra представляет собой остаток линейного или разветвленного, насыщенного или ненасыщенного C₅-C₂₁-углеводорода, предпочтительно остаток C₇-C₁₃-углеводорода, и

Rb представляет собой C₁-C₄-алкильный остаток, предпочтительно метил.

В другом предпочтительном воплощении N-алкил-N-ацилглюкамины включают по меньшей мере 50 мас.% от общего количества соединений N-алкил-N-ацилглюкаминов (8) с C₇-C₉-алкильным остатком и по меньшей мере 50 мас.% от общего количества соединений N-алкил-N-ацилглюкаминов (8) с C₁₁-C₁₃-алкильным остатком.

В другом воплощении поверхностно-активное вещество включает по меньшей мере один циклический N-алкил-N-ацилглюкамин следующих формул:



в то время как в формулах (9), (10) и (11)

Ra представляет собой C₅-C₂₁-алкильный линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный остаток, предпочтительно C₇-C₁₃-алкильный остаток, и

Rb представляет собой C₁-C₄-алкильный остаток, предпочтительно метил.

Концентрация компонентов А) и В) в воплощениях композиции по изобретению будет обеспечивать синергетическое улучшение характеристик одного компонента А). Соотношение между компонентами А) и В) может варьироваться в диапазоне 5 мас.% – 95 мас.% и 95 мас.% – 5 мас.%. В предпочтительном воплощении концентрация находится в диапазоне 15 мас.% – 85 мас.% А) и 85 мас.% – 15 мас. % В). В другом предпочтительном воплощении массовое соотношение между А) и В) составляет А):В) = 33 мас.% к 66 мас.%.

Наличие или отсутствие синергизма между компонентами А) и В) определяют по уменьшенной мощности дозы для предотвращения агломерации газогидрата по сравнению с мощностью дозы, требуемой для каждого из отдельных компонентов.

Во втором аспекте настоящее изобретение относится к способу ингибирования

образования газовых гидратов, включающему приведение системы, содержащей углеводороды и воду, подверженные образованию газовых гидратов, в контакт с композицией согласно первому аспекту.

В третьем аспекте настоящее изобретение относится к применению композиции согласно первому аспекту для ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду.

В четвертом аспекте настоящее изобретение относится к улучшенным свойствам отделения воды, включая сокращение времени для достижения значительного отделения воды и уменьшение абсолютного количества воды, остающейся эмульгированной в совместно добытой нефти.

Предпочтительно R1 представляет собой алкильную группу, имеющую 3-4 атома углерода, и наиболее предпочтительно, когда R1 представляет собой алкильную группу, имеющую 4 атома углерода;

предпочтительно R2 представляет собой алкильную группу, имеющую 3-4 атома углерода, и наиболее предпочтительно, когда R2 представляет собой алкильную группу, имеющую 4 атома углерода;

предпочтительно R3, когда присутствует, представляет собой водород или органические части, имеющие от 1 до 16 атомов углерода, и наиболее предпочтительно, когда R3 представляет собой водород;

предпочтительно R4 представляет собой $-(CH_2)_t-$ или $-[CH_2-CHR_6]_t-$, и наиболее предпочтительно, когда R4 представляет собой $-(CH_2)_t-$;

предпочтительно R5 представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую 8-22 атома углерода, и наиболее предпочтительно, когда R5 представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую 8-18 атомов углерода;

предпочтительно R6 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода, и наиболее предпочтительно, когда R6 представляет собой водород;

предпочтительно R7 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода, и наиболее предпочтительно, когда R7 представляет собой водород;

предпочтительно R8, когда присутствует, представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода, и наиболее предпочтительно, когда R8 представляет собой водород;

предпочтительно n равен 0 или 1, и наиболее предпочтительно, когда $n = 0$;

предпочтительно m равен 0 или 2, и наиболее предпочтительно, когда $m = 0$;

предпочтительно o равен 0 или 2, и наиболее предпочтительно, когда $o = 0$;

предпочтительно p равен 0 или 1, и наиболее предпочтительно, когда $p = 1$;

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

X^- предпочтительно выбирают из ионов гидроксида, карбоксилата, галогенида, сульфата, органического сульфоната, акрилата, метакрилата и их комбинаций. Подходящие галогенид-ионы включают, без ограничения, бромид, хлорид и их комбинации; X^- предпочтительнее выбирают из карбоксилата, галогенида, акрилата, метакрилата и их комбинаций; и наиболее предпочтительно, когда X^- представляет собой акрилат-ион.

В одном предпочтительном воплощении R_3 представляет собой водород, и анион X^- выбирают из ионов гидроксида, карбоксилата, галогенида, сульфата, органического сульфоната и их комбинаций.

В еще одном другом воплощении соединение согласно формуле (1) представляет собой продукт взаимодействия N,N-диалкиламиноалкиламина с жирной кислотой, эфиром жирной кислоты или глицеридом. Предпочтительно жирную кислоту, эфир или глицерид получают из растительного источника или животного источника, выбранного из кокосового масла, таллового масла, растительного масла и их комбинаций.

В другом воплощении соединение согласно формуле (1) включает продукт, полученный взаимодействием амина, выбранного из (3-диалкиламино)пропиламина и (3-диалкиламино)этиламина, с растительным маслом или талловым маслом с последующим взаимодействием с реагентом, выбранным из органического галогенида, такого как алкилгалогенид, имеющий от 4 до 20 атомов углерода, пероксидом водорода и кислотой, причем кислоту выбирают из минеральных кислот, муравьиной кислоты, уксусной кислоты, хлоруксусной кислоты, пропионовой кислоты, акриловой кислоты и метакриловой кислоты, и в котором диалкил из (3-диалкиламино)пропиламина включает две алкильные группы, выбранные независимо из метила, этила, пропила, бутила, морфолина, пиперидина и их комбинаций.

Настоящее изобретение относится к способу и композиции, используемой в нем, для ингибирования, замедления, смягчения, уменьшения, контроля и/или задержки образования гидратов углеводородов или агломератов гидратов. Способ можно применять 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» 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 углеводородов, в частности, гидратов легких углеводородных газов, любым способом, в том числе, но без ограничения, кинетическим, термодинамическим путем, путем растворения, расщепления, 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 углеводорода(ов) или углеводородного(ых) газа(ов), рост твердых гидратов углеводородов, агломерацию гидратов углеводородов, накопление гидратов углеводородов на поверхностях, любое ухудшение засорения твердыми гидратами или другие проблемы в системе и их комбинации.

Способ по настоящему изобретению применим для ингибирования образования гидратов для многих углеводородов и смесей углеводородов. Способ применим, в частности, для более легких или низкокипящих углеводородных газов C₁-C₅ или газовых смесей в окружающих условиях. Неограничивающие примеры таких «низкокипящих» газов включают метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, изопентан и их смеси. Другие примеры включают 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. Углеводороды могут также включать другие соединения, включая, но без ограничения, CO₂, 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.

Способ по настоящему изобретению включает контактирование смеси углеводорода и воды с подходящим соединением или композицией. Когда используют эффективное количество соединения, закупорка гидратами предотвращается или по меньшей мере замедляется. В отсутствие такого эффективного количества закупорка гидратами не предотвращается и не замедляется.

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 в то и в другое время. Как обсуждалось, 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.

Поскольку способ по настоящему изобретению особенно подходит для низкокипящих углеводородов или углеводородных газов в условиях окружающей среды, давление в таких условиях обычно равно или превышает атмосферное давление (т.е. примерно 101 кПа), предпочтительно больше, чем примерно 1 МПа, и предпочтительнее 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.

Температура при условиях для контактирования обычно низкая, такая же как или немного выше, чем температура окружающей среды или комнатная. 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.

Композиция также может включать растворитель. Такие растворители обычно являются растворителями для чистой твердой формы соединений. Такие растворители включают, но без ограничения, одноатомные спирты, такие как метанол, этанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, 2-этилгексанол; гликоли, такие как этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоли, 1,3-пропиленгликоль и гексиленгликоль; растворители простые эфиры, такие как монобутиловый эфир этиленгликоля (бутилцеллозоль), дибутиловый эфир этиленгликоля и тетрагидрофуран; кетонные растворители, такие как метилэтилкетон, диизобутилкетон, N-метилпирролидон, циклогексанон; растворители ароматические углеводороды, такие как ксилол и толуол; и их смеси. Выбор подходящего растворителя или комбинации растворителей 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 – 174 МПа (200-25000 ф/д²). Растворитель предпочтительно присутствует в композиции ингибитора в диапазоне от примерно 0% до примерно 95%, предпочтительно от 20% до примерно 95%,

предпочтительнее от 50% до примерно 95% от всей композиции в пересчете на объем.

Соединения по настоящему изобретению добавляют в смесь углеводородов и воды в любой концентрации, эффективной для ингибирования образования гидратов в данных условиях. Предпочтительно концентрация композиции активного ингибитора газогидратов составляет от примерно 0,01 мас.% до примерно 5 мас.% в зависимости от содержания воды. Предпочтительнее концентрация композиции ингибитора газогидратов составляет от примерно 0,1 мас.% до примерно 3 мас.%.

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 углеводороды 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 композициями для обеспечения текучести и целостности соединений нефтяных месторождений, такими как, но без ограничения, ингибиторы коррозии, ингибиторы образования накали, 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 соединений ингибиторов гидратов в параллельных реакторах

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/см³ 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 ₂	0,14
Диоксид углерода	CO ₂	0
Метан	C ₁	87,56
Этан	C ₂	7,6
Пропан	C ₃	3
Изобутан	изо-C ₄	0,5
н-Бутан	н-C ₄	0,8
Изопентан	изо-C ₅	0,2
н-Пентан	н-C ₅	0,2

Испытание на отделение воды (water drop testing)

При оценке антиагломерантов эффективность, очевидно, является наивысшим критерием, который учитывают, однако также следует учитывать несколько вторичных свойств, которые могут оказывать действие на операционную систему, к которой применяют АА. Следует понимать, что как первичные критерии эффективности, так и вторичные свойства конкретного химического состава или продукта должны быть соответствующими для их использования в операционной системе. Отделение воды в приведенных в настоящем описании воплощениях (активные вещества плюс синергисты) на удивление лучше по сравнению с одними стандартными АА. При рассмотрении по отделению воды выбирают период времени, который считался бы агрессивным (меньше времени) для разделения на шельфе, частично для обеспечения хорошего соответствия возможным условиям применения в полевых условиях. Конкретно общее отделение воды (количество ожидаемой воды, подлежащей отделению) наблюдают после интенсивного перемешивания (полученная эмульсия) по продолжительности в течение 1 минуты.

Детали эксперимента

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% 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 неионогенных 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. Характеризация испытываемых ингибиторов газогидратов А) согласно формуле 1, в которой

Остаток	A1	A2
R ¹	н-бутил	н-бутил
R ²	н-бутил	н-бутил
R ³	C ₂ H ₅	H
R ⁴	-(CH ₂) _l -	-(CH ₂) _l -
R ⁵	C ₁₂ H ₂₅	Кокоалкил
R ⁶	H	H
R ⁷	H	-
R ⁸	-	-
m	0	0
n	1	0
o	2	0
p	1	1

t	3	3
u	-	-
X ⁻	этилсульфат	акрилат

Таблица 3. Характеризация испытываемых неионогенных поверхностно-активных веществ В)

B1	Этоксилат жирного амина кокосового ореха с 5 ЕО
B2	Этоксилат жирного спирта кокосового ореха с 5 ЕО, кэпирован бутилом
B3	Этоксилат жирного спирта C ₁₂ -C ₁₈ с 10 ЕО
B4	C ₁₂ /C ₁₅ -оксоспирт с 5 РО и 2 ЕО
B5	Этоксилат изодеканола с 3 ЕО
B6	Этоксилат спирта C ₁₂ -C ₁₄ с 7 ЕО
B7	Этоксилат олеилового спирта с 8 ЕО
B8	Этоксилат таллового жирного спирта с 20 ЕО; причем спирт содержит в качестве основных компонентов 24% пальмитиновой кислоты и 62% стеариновой кислоты
B9	Этоксилат изотридеканола с 6 ЕО
B10	Этоксилат изотридеканола с 8 ЕО, кэпирован метилом
B11	Этоксилат жирной кислоты кокосового масла с 4 ЕО
B12	Этоксилат жирной кислоты пальмового масла с 6 ЕО, кэпирован метилом; с узким распределением этоксилатов; причем жирная кислота пальмового содержит в качестве основных компонентов 43% пальмитиновой кислоты; 5% стеариновой кислоты; 40% олеиновой кислоты и 9% линолевой кислоты
B13 (сравн.)	Монолаурат сорбитана
B14 (сравн.)	Этоксилат карданола с 8 ЕО

Кокоалкил включает в качестве основных компонентов 51 мас.% C₁₂H₂₅ и 16 мас.% C₁₄H₂₉.

Все проценты, приведенные в таблице 3, являются массовыми.

Таблица 4а. Результаты испытания в автоклаве (испытание компонентов; сравнение)

Пример	Ингибитор газогидратов (мас.% активн.комп.)		MED (мас.%)	Отделение воды (%)
	Амфифил А	Пов.-акт.в-во В		
1 (сравн.)	A1 (100)	—	0,30	80
2 (сравн.)	A2 (100)	—	0,30	84
5 (сравн.)	—	B1 (100)	>0,30 ^(a)	62
6 (сравн.)	—	B2 (100)	>0,30 ^(a)	64
7 (сравн.)	—	B3 (100)	>0,30 ^(a)	62
8 (сравн.)	—	B4 (100)	>0,30 ^(a)	66
9 (сравн.)	—	B5 (100)	>0,30 ^(a)	58
10 (сравн.)	—	B6 (100)	>0,30 ^(a)	64
11 (сравн.)	—	B7 (100)	>0,30 ^(a)	62
14 (сравн.)	—	B8 (100)	>0,30 ^(a)	70
15 (сравн.)	—	B9 (100)	>0,30 ^(a)	66
17 (сравн.)	—	B10 (100)	>0,30 ^(a)	64
18 (сравн.)	—	B11 (100)	0,30	68

19 (сравн.)	–	B12 (100)	>0,30 ^(а)	64
20 (сравн.)	–	B13 (100)	>0,30 ^(а)	60
21 (сравн.)	–	B14 (100)	0,30	60

(а) >0,30 мас.% означает, что нет прохождения при мощности дозы 0,30 мас.%, а при более высокой концентрации испытания не проводились.

Таблица 4b. Результаты испытания в автоклаве (составы, содержащие A1)

Пример	Ингибитор газогидратов (мас.% активн.компл.)		MED (мас.%)	Отделение воды (%)
	Амфифил А	Пов.-акт.в-во В		
22	A1 (50,0)	B1 (50,0)	0,10	86
23	A1 (71,4)	B1 (28,6)	0,10	88
24	A1 (50,0)	B2 (50,0)	0,15	90
25	A1 (71,4)	B2 (28,6)	0,10	88
26	A1 (50,0)	B3 (50,0)	0,10	90
27	A1 (71,4)	B3 (28,6)	0,10	92
28	A1 (50,0)	B4 (50,0)	0,15	90
29	A1 (71,4)	B4 (28,6)	0,10	90
30	A1 (50,0)	B5 (50,0)	0,15	88
31	A1 (71,4)	B5 (28,6)	0,15	90
32	A1 (50,0)	B6 (50,0)	0,10	92
33	A1 (71,4)	B6 (28,6)	0,10	94
34	A1 (28,6)	B6 (71,4)	0,15	90
35	A1 (50,0)	B7 (50,0)	0,20	88
36	A1 (71,4)	B7 (28,6)	0,15	90
37	A1 (50,0)	B8 (50,0)	0,20	92
38	A1 (71,4)	B8 (28,6)	0,20	94
39 (сравн.)	A1 (50,0)	B13 (50,0)	0,25	82
40 (сравн.)	A1 (71,4)	B13 (28,6)	0,30	80
41 (сравн.)	A1 (50,0)	B14 (50,0)	>0,30 ^(а)	82
42 (сравн.)	A1 (71,4)	B14 (28,6)	0,30	82

Таблица 4с. Результаты испытания в автоклаве (составы, содержащие A2)

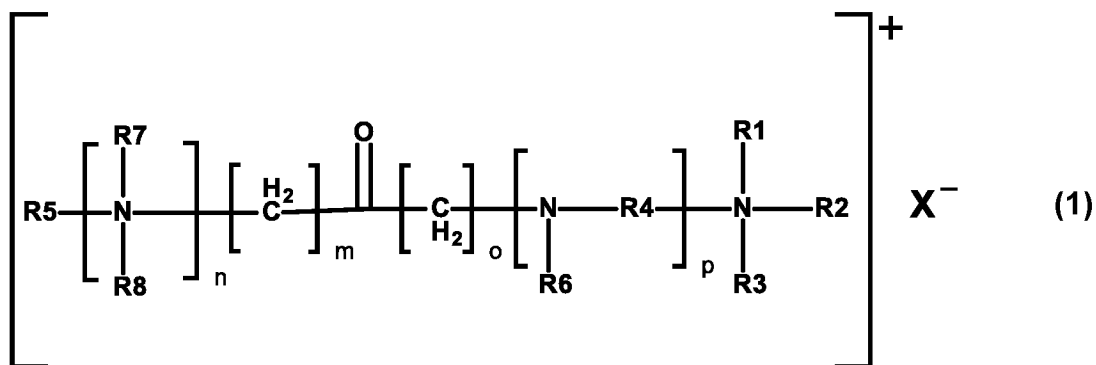
Пример	Ингибитор газогидратов (мас.% активн.компл.)		MED (мас.%)	Отделение воды (%)	
	Амфифил А	Пов.-акт.в-во В			
43	A2 (50,0)	B1 (50,0)	0,10	92	
44	A2 (71,4)	B1 (28,6)	0,05	94	
45	A2 (50,0)	B2 (50,0)	0,10	94	
46	A2 (71,4)	B2 (28,6)	0,10	94	
47	A2 (50,0)	B3 (50,0)	0,10	96	
48	A2 (71,4)	B3 (28,6)	0,05	94	
49	A2 (50,0)	B4 (50,0)	0,15	96	
50	A2 (71,4)	B4 (28,6)	0,15	96	
51	A2 (50,0)	B6 (50,0)	0,10	96	
52	A2 (71,4)	B6 (28,6)	0,10	98	
54	A2 (50,0)	B7 (50,0)	0,20	94	

55	A2 (71,4)	B7 (28,6)	0,20	94	
56	A2 (50,0)	B9 (50,0)	0,15	92	
57	A2 (71,4)	B9 (28,6)	0,15	94	
58	A2 (50,0)	B10 (50,0)	0,10	94	
59	A2 (71,4)	B10 (28,6)	0,10	94	
60	A2 (50,0)	B11 (50,0)	0,10	96	
61	A2 (71,4)	B11 (28,6)	0,05	98	
62	A2 (50,0)	B12 (50,0)	0,10	94	
663	A2 (71,4)	B12 (28,6)	0,10	92	
64 (сравн.)	A2 (50,0)	B13 (50,0)	0,30	90	
65 (сравн.)	A2 (71,4)	B13 (28,6)	0,25	88	
66 (сравн.)	A2 (50,0)	B14 (50,0)	>0,30 ^(a)	86	
67 (сравн.)	A2 (71,4)	B14 (28,6)	0,30	84	

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, включающий стадию контактирования системы с композицией, включающей

А) от 5 до 95 мас.% соединения согласно формуле (1)



в которой

R1 представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода;

R2 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода;

R3 отсутствует или присутствует в виде водорода и органических частей, имеющих от 1 до 20 атомов углерода;

R4 выбирают из $-(\text{CH}_2)_t-$, $-(\text{CH}_2-\text{CHR}_6)_t-$, $-(\text{CH}_2-\text{CHR}_6\text{O})_u-(\text{CH}_2)_t-$ и их комбинаций;

R5 представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую 4-22 атома углерода;

R6 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода;

R7 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода;

R8 отсутствует или присутствует в виде водорода или органических частей, имеющих от 1 до 20 атомов углерода;

t равен 2, 3 или 4;

u равен целому числу от 0 до 100;

n равен 0 или 1;

m равен 0 или 2;

o равен 0 или 2;

p равен 0 или 1;

X^- представляет собой анион,

и

В) от 5 до 95 мас.% поверхностно-активного вещества-синергиста, которое выбирают из группы, состоящей из алкоксилированных C_8-C_{18} жирных спиртов, алкоксилированных C_8-C_{18} жирных аминов, алкоксилированных C_8-C_{18} жирных кислот и алкоксилированных амидов C_8-C_{18} жирных кислот.

2. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, по п.1, где

В) представляет собой от 5 до 95 мас.% алкоксилированного C_8-C_{18} жирного спирта, алкоксилированного C_8-C_{18} жирного амина, алкоксилированной C_8-C_{18} жирной кислоты и/или алкоксилированного амида C_8-C_{18} жирной кислоты общей формулы (19)



в которой

R^1 представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую 8-18 атомов углерода;

Y представляет собой $-O-$, $-N(R^{19})-$, $-C(=O)-O-$ или $-C(=O)-N(R^{19})-$;

A представляет собой C_1-C_4 -алкиленовую группу;

R^{12} представляет собой водород, алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода, бензильную группу или $-C(O)-R^{20}$;

R^{19} представляет собой водород, алкильную группу, имеющую от 1 до 18 атомов углерода, алкенильную группу, имеющую 3-18 атомов углерода, или группу формулы $-(AO)_w-R^{12}$;

R^{20} представляет собой C_1-C_5 -гидрокарбильную группу; и

w равен целому числу от 1 до 25.

3. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, по п. 1 или 2, где X^- выбирают из группы, состоящей из ионов гидроксида, карбоксилата, галогенида, сульфата, органического сульфоната, акрилата, метакрилата и их комбинаций.

4. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, по любому из пп. 1-3, где В выбирают из группы, включающей этоксилаты жирного амина кокосового ореха с 5 ЕО, этоксилаты жирного спирта $C_{12}-C_{18}$ с 10 ЕО и этоксилаты спирта $C_{12}-C_{14}$ с 7 ЕО.

5. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, по любому из пп. 1-4, где R^3 представляет собой водород, и анион X^- выбирают из группы, состоящей из ионов гидроксида, карбоксилата, галогенида,

сульфата, органического сульфоната и их комбинаций.

6. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, по любому из пп. 1-5, где контакта на стадии контактирования можно достигнуть путем смешивания, смешивания с помощью механического смесительного оборудования или устройств, стационарной смесительной установки или оборудования, магнитного смешивания или других подходящих способов, другого оборудования, известного специалисту в данной области техники, или их комбинаций для обеспечения соответствующего контакта и/или диспергирования композиции в смеси.

7. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, по любому из пп. 1-6, где стадию контактирования можно осуществить на одной линии или в автономном режиме или тем и другим путем.

8. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, по любому из пп. 1-7, где давление такое же или более высокое, чем атмосферное давление.

9. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, по любому из пп. 1-8, где давление выше, чем примерно 1 МПа.

10. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, по любому из пп. 1-9, где композиция дополнительно включает по меньшей мере один растворитель.

11. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, по п.10, где растворитель выбирают из группы, состоящей из воды, метанола, этанола, изопропанола, н-бутанола, изобутанола, 2-этилгексанола, этиленгликоля, 1,2-пропиленгликолей, 1,3-пропиленгликоля, гексилгликоля, монобутилового эфира этиленгликоля (бутилцеллозольва), дибутилового эфира этиленгликоля, тетрагидрофурана, метилэтилкетона, диизобутилкетона, N-метилпирролидона, циклогексанона, ксилола, толуола и их смесей.

12. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, по любому из пп. 10-11, где растворитель присутствует в композиции ингибитора в диапазоне от 0,1% до примерно 95% относительно объема композиции ингибитора.

13. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, по любому из пп. 1-12, где концентрация соединения согласно формуле (1) составляет от примерно 0,01 мас.% до примерно 5 мас.% относительно содержания воды.

14. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей

углеводороды и воду, по любому из пп. 1-13, где композиция дополнительно включает термодинамические или кинетические ингибиторы газогидратов.

15. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, по любому из пп. 1-14, где

R^1 представляет собой н-бутил,

R^2 представляет собой н-бутил,

R^3 представляет собой C_2H_5 ,

R^4 представляет собой $-(CH_2)_n-$,

R^5 представляет собой $C_{12}H_{25}$,

R^6 представляет собой H,

R^7 представляет собой H,

R^8 отсутствует,

m равен 0,

n равен 1,

o равен 2,

p равен 1,

t равен 3,

u отсутствует, и

X^- представляет собой этилсульфат.

16. Способ ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, по любому из пп. 1-15, где

R^1 представляет собой н-бутил,

R^2 представляет собой н-бутил,

R^3 представляет собой H,

R^4 представляет собой $-(CH_2)_t-$,

R^5 представляет собой кокоалкил,

R^6 представляет собой H,

R^7 отсутствует,

R^8 отсутствует,

m равен 0,

n равен 0,

o равен 0,

p равен 1,

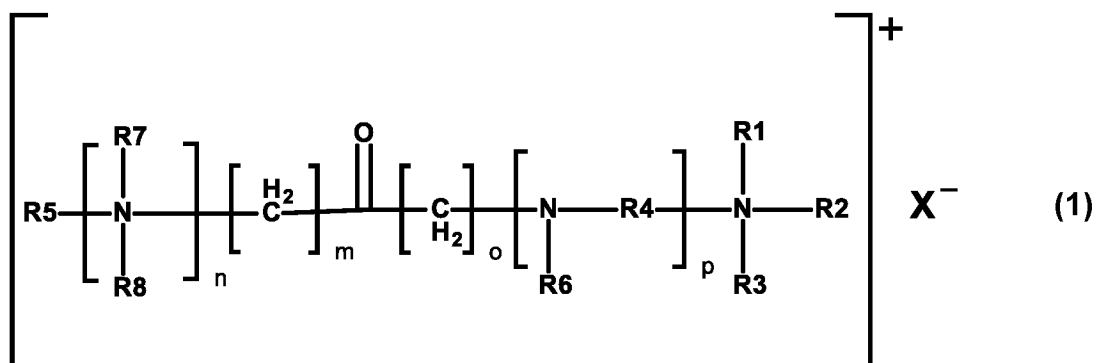
t равен 3,

u отсутствует, и

X- представляет собой акрилат.

17. Композиция для ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, включающая

А) от 5 до 95 мас.% соединения согласно формуле (1)



в которой

R1 представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода;

R2 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода;

R3 отсутствует или присутствует в виде водорода и органических частей, имеющих от 1 до 20 атомов углерода;

R4 выбирают из $-(\text{CH}_2)_t-$, $-(\text{CH}_2-\text{CHR}_6)_t-$, $-(\text{CH}_2-\text{CHR}_6\text{O})_u-(\text{CH}_2)_t-$ и их комбинаций;

R5 представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую 4-22 атома углерода;

R6 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода;

R7 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода;

R8 отсутствует или присутствует в виде водорода или органических частей, имеющих от 1 до 20 атомов углерода;

t равен 2, 3 или 4;

u равен целому числу от 0 до 100;

n равен 0 или 1;

m равен 0 или 2;

o равен 0 или 2;

p равен 0 или 1;

X⁻ представляет собой анион,

и

В) от 5 до 95 мас.% соединения, которое представляет собой поверхностно-активное вещество-синергист, которое выбирают из алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных спиртов, алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных аминов, алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных кислот и алкоксилированных амидов C₈-C₁₈ жирных кислот.

18. Композиция по п.17, где

R¹ представляет собой н-бутил,

R² представляет собой н-бутил,

R³ представляет собой C₂H₅,

R⁴ представляет собой -(CH₂)_t-,

R⁵ представляет собой C₁₂H₂₅,

R⁶ представляет собой H,

R⁷ представляет собой H,

R⁸ отсутствует,

m равен 0,

n равен 1,

o равен 2,

p равен 1,

t равен 3,

и отсутствует, и

X⁻ представляет собой этилсульфат.

19. Композиция по п. 17 или 18,

где

R¹ представляет собой н-бутил,

R² представляет собой н-бутил,

R³ представляет собой H,

R⁴ представляет собой -(CH₂)_t-,

R⁵ представляет собой кокоалкил,

R⁶ представляет собой H,

R⁷ отсутствует,

R⁸ отсутствует,

m равен 0,

n равен 0,

o равен 0,

p равен 1,

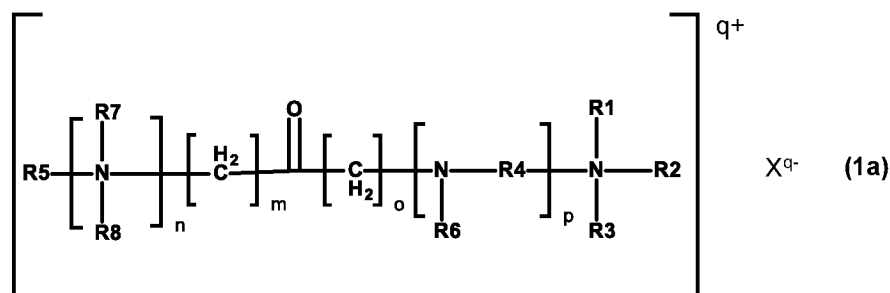
t равен 3,

и отсутствует, и

X- представляет собой акрилат.

20. Способ ингибирования образования газогидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, включающий стадию контактирования системы с композицией, включающей

A) от 5 до 95 мас.% соединения согласно формуле (1a)



в которой

R1 представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода;

R2 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода;

R3 отсутствует или присутствует в виде водорода и органических частей, имеющих от 1 до 20 атомов углерода;

R4 выбирают из $-(\text{CH}_2)_t-$, $-\text{[CH}_2\text{-CHR}^6\text{)]}_i-$, $-(\text{CH}_2\text{-CHR}^6\text{O})_u-(\text{CH}_2)_t-$ и их комбинаций;

R5 представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую 4-22 атома углерода;

R6 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода;

R7 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода;

R8 отсутствует или присутствует в виде водорода или органических частей, имеющих от 1 до 20 атомов углерода;

t равен 2, 3 или 4;

u равен целому числу от 0 до 100;

n равен 0 или 1;

m равен 0 или 2;

o равен 0 или 2;

p равен 0 или 1;

q равен целому числу от 0 до 2;

X⁻ представляет собой анион,

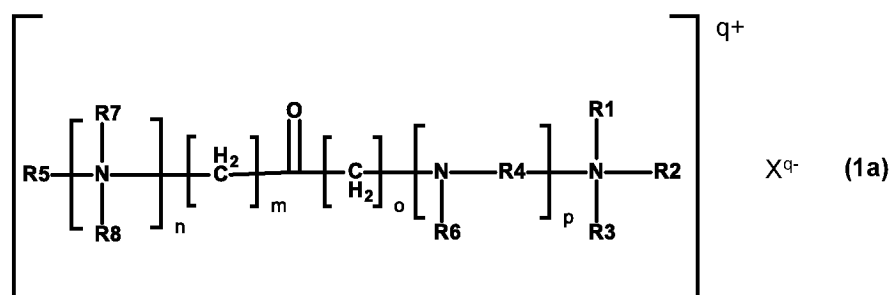
причем q равен 0, когда R3 и R8 отсутствуют; q равен 1, когда присутствует один из R3 и R8, а другой отсутствует; и q равен 2, когда R3 и R8 присутствуют оба;

и

В) от 5 до 95 мас.% соединения, которое представляет собой поверхностно-активное вещество-синергист, которое выбирают из группы, состоящей из алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных спиртов, алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных аминов, алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных кислот и алкоксилированных амидов C₈-C₁₈ жирных кислот.

21. Композиция для ингибирования образования газовых гидратов в системе, содержащей углеводороды и воду, включающая

А) от 5 до 95 мас.% соединения согласно формуле (1a)



в которой

R1 представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода;

R2 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 5 атомов углерода;

R3 отсутствует или присутствует в виде водорода и органических частей, имеющих от 1 до 20 атомов углерода;

R4 выбирают из $-(\text{CH}_2)_t-$, $-(\text{CH}_2-\text{CHR}^6)_t-$, $-(\text{CH}_2-\text{CHR}^6\text{O})_u-(\text{CH}_2)_t-$ и их комбинаций;

R5 представляет собой алкильную или алкенильную группу, имеющую 4-22 атома углерода;

R6 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода;

R7 представляет собой водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода;

R8 отсутствует или присутствует в виде водорода или органических частей, имеющих от 1 до 20 атомов углерода;

t равен 2, 3 или 4;

и равен целому числу от 0 до 100;

n равен 0 или 1;

m равен 0 или 2;

o равен 0 или 2;

p равен 0 или 1;

q равен целому числу от 0 до 2;

X⁻ представляет собой анион,

причем q равен 0, когда R3 и R8 отсутствуют; q равен 1, когда присутствует один из R3 и R8, а другой отсутствует; и q равен 2, когда R3 и R8 присутствуют оба;

и

В) от 5 до 95 мас.% соединения, которое представляет собой поверхностно-активное вещество-синергист, которое выбирают из группы, состоящей из алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных спиртов, алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных аминов, алкоксилированных C₈-C₁₈ жирных кислот и алкоксилированных амидов C₈-C₁₈ жирных кислот.