



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C09K 8/52 (2021.05)

(21)(22) Заявка: 2020142947, 24.12.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
24.12.2020

Дата регистрации:  
19.07.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.12.2020

(45) Опубликовано: 19.07.2021 Бюл. № 20

Адрес для переписки:

420008, рес. Татарстан, г. Казань, ул.  
Кремлевская, 18, стр. ФГАУ ВО КФУ,  
патентно-лицензионный отдел, Назмиеву  
Ильдару Анасовичу

(72) Автор(ы):

Варфоломеев Михаил Алексеевич (RU),  
Фархадян Абдолреза (IR),  
Павельев Роман Сергеевич (RU),  
Семенов Матвей Егорович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Казанский (Приволжский)  
федеральный университет" (ФГАУ ВО  
КФУ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2134678 C1, 20.08.1999. RU  
2677494 C1, 17.01.2019. SU 314822 A1, 21.09.1971.  
US 5229504 A1, 20.07.1993. US 8895478 B2,  
25.11.2014.

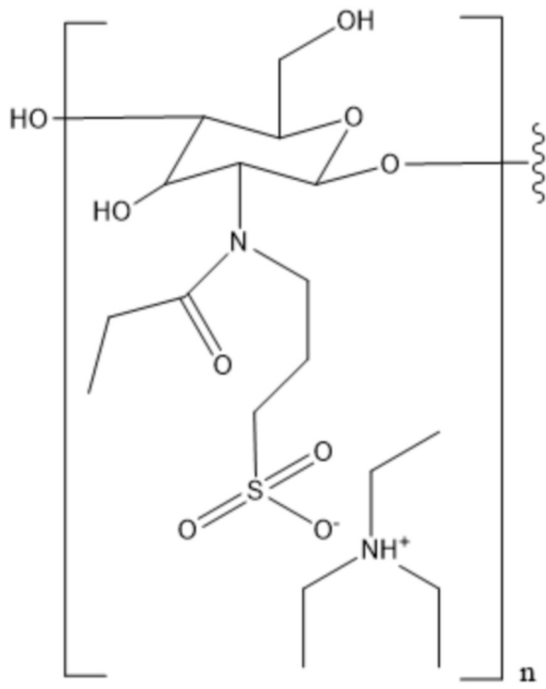
(54) Ингибитор роста гидратов метана на основе сульфированного хитозана

(57) Реферат:

Изобретение относится к химии полимерных соединений, ингибирующих рост гидратов метана, и может найти применение в нефтегазовой отрасли в процессах добычи, подготовки и транспортировки углеводородного сырья для предотвращения роста газовых гидратов. Технический результат – получение эффективного биоразлагаемого и безопасного нефтепромыслового ингибитора роста газовых гидратов, расширение линейки нефтепромысловых реагентов указанного назначения с одновременным снижением экономических затрат и минимизацией нагрузки на окружающую среду. Основой ингибитора роста гидратов метана является сульфированный хитозан формулы (I):

RU 2 751 893 C1

RU 2 751 893 C1



при  $70 < n < 80$

(I)

3 ил., 2 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C09K 8/52 (2021.05)*

(21)(22) Application: **2020142947, 24.12.2020**

(24) Effective date for property rights:  
**24.12.2020**

Registration date:  
**19.07.2021**

Priority:

(22) Date of filing: **24.12.2020**

(45) Date of publication: **19.07.2021 Bull. № 20**

Mail address:

**420008, res. Tatarstan, g. Kazan, ul. Kremlevskaya,  
18, str. FGAU VO KFU, patentno-litsenzionnyj  
otdel, Nazmiyev Ildar Anasovichu**

(72) Inventor(s):

**Varfolomeev Mikhail Alekseevich (RU),  
Farkhadian Abdolreza (IR),  
Pavelev Roman Sergeevich (RU),  
Semenov Matvej Egorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Kazanskij (Privolzhsnij)  
federalnyj universitet" (FGAOU VO KFU) (RU)**

(54) **GROWTH INHIBITOR OF METHANE HYDRATES BASED ON SULFONATED CHITOSAN**

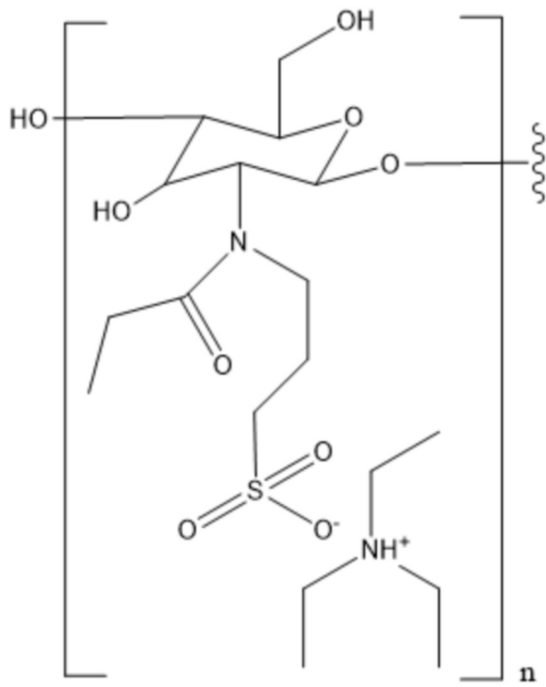
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the chemistry of polymer compounds that inhibit the growth of methane hydrates, and can be used in the oil and gas industry in the processes of production, preparation and transportation of hydrocarbons to prevent the growth of gas hydrates. The base growth inhibitor of methane hydrates is sulfonated chitosan of the formula (I):

**RU 2 751 893 C1**

**RU 2 751 893 C1**



при  $70 < n < 80$

(I)

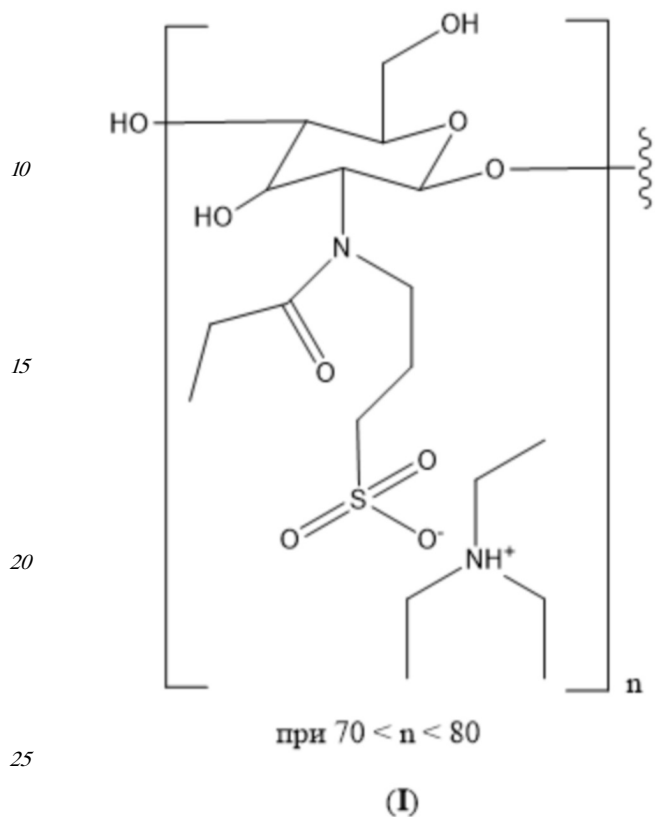
EFFECT: obtaining an effective biodegradable and safe oil-field growth inhibitor of gas hydrates, expanding the range of oil-field reagents for this purpose, while reducing economic costs and minimizing the impact on the environment.

1 cl, 3 dwg, 2 ex

R U 2 7 5 1 8 9 3 C 1

R U 2 7 5 1 8 9 3 C 1

Изобретение относится к химии полимерных соединений, а именно - к новому полимерному соединению на основе производного хитозана формулы (I), обладающему способностью ингибировать рост метановых гидратов. Соединение может найти применение в нефтегазовой отрасли в процессах добычи, переработки и транспортировки углеводородного сырья для предотвращения роста метангидратов.



В природном газе, газовом конденсате и нефти присутствуют такие соединения, как углеводороды алканового ряда C1-C4, диоксид углерода, сероводород, азот, которые при определенной температуре и давлении могут образовывать с водой соединения включения – газовые гидраты (клатраты). Газовые гидраты в процессе добычи и транспортировки углеводородов образуются при надлежащих термобарических условиях, например, в стволе скважин, трубопроводах и оборудовании при внедрении низкомолекулярных соединений в полости кристаллической решетки, формируемой молекулами воды посредством водородных связей. Данные образования в процессе агломерации образуют гидратные пробки, препятствующие свободному потоку флюидов, тем самым способствуя различного рода техногенным авариям.

Среди доступных методов предотвращения закупорки трубопроводов, таких как снижение давления, повышение температуры и дегидратация, химическая обработка ингибиторами является наиболее экономически эффективным методом [Farhadian, A., Kudbanov, A., Varfolomeev, M. A., Dalmazzone, D. (2019). Waterborne polyurethanes as a new and promising class of kinetic inhibitors for methane hydrate formation. *Scientific Reports*, 9, 9797; Kelland, M. A. (2014). *Production chemicals for the oil and gas industry*. Boca Raton, FL: CRC.].

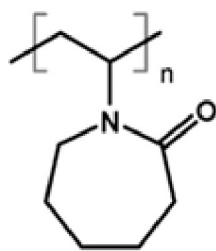
Из исследованного уровня техники выявлены термодинамические ингибиторы гидратообразования (далее ТИИ), такие как метанол, гликоли [RU 2049957], и ингибиторы гидратообразования низкой дозировки (далее LDHI), которые представляют собой две основные категории ингибиторов, широко применяющиеся для предотвращения гидратообразования. Известен смесевой термодинамический ингибитор для борьбы с

гидратообразованием при добыче и транспорте газа, включающий мочевины (50-60% мас.), глицерин (30-40% мас.) и воду (10-20% мас.) (SU 976035, 1982). Недостатки известного ингибитора заключаются в высокой вязкости, а также в недостаточной ингибирующей способности, обусловленной низкой антигидратной активностью компонентов состава. Главными недостатками ТНІ является их высокая действующая концентрация (20 - 40% по массе) и, как следствие, низкая безопасность для человека и окружающей среды за счет своей горючести и токсичности. Помимо этих факторов, в качестве отрицательной стороны использования ТНІ можно обозначить высокие материально-технические затраты (большие резервуары, рециркуляция этих растворителей) [Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803734-8.00013-8> © 2015 Elsevier Inc.].

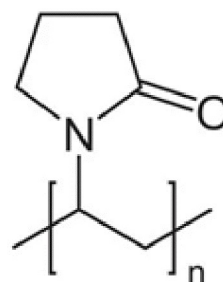
LDНІ делятся на кинетические ингибиторы гидратообразования (далее КНІ) [RU 2137740, RU 2436806, RU 2504642, RU 2481375] и антиагломеранты (далее АА) [US 6444852, US 7958939, CA 2983402]. Они отличаются друг от друга механизмом действия. При этом, КНІ пролонгируют время нуклеации (образования зародышей кристаллов гидрата) и снижают скорость роста кристаллов гидрата, в то время как АА противодействуют слипанию (агломерации, агрегации) частиц гидрата с образованием гидратной суспензии, не способной формировать гидратные пробки [Haghi, R. K., Yang, J., & Tohidi, B. (2018). Integrated near infrared and ultraviolet spectroscopy techniques for determination of hydrate inhibitors in the presence of NaCl. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(34), 11728–11737.; Kelland, M. A. (2006). History of the development of low dosage hydrate inhibitors. *Energy Fuels*, 20(3), 825–847.; Perrin, A., Musa, O. M., & Steed, J. W. (2013). The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors. *Chemical Society Reviews*, 42(5), 1996–2015.].

Большинство АА представляют из себя заряженные молекулы, состоящие из длинноцепочечного алкильного заместителя (липофильный фрагмент) и фрагмента ониевого соли (аммониевой или фосфониевой), и по своей природе являются поверхностно-активными веществами, например, тетрабутиламмония хлорид, трибутилдециламмония бромид и т.д. [Method for inhibiting the plugging of conduits by gas hydrates, US 5648575]. Данные соединения обладают отличной способностью ингибировать агломерацию газовых гидратов, однако, относясь к классу четвертичных аммониевых и фосфониевых солей, проявляют ярко выраженное токсическое действие на эукариотические и прокариотические клетки живых организмов, разрушая целостность их мембраны [RU 2 641309 C1]. Кроме того, для эффективной работы антиагломерантов обязательно требуется наличие жидкой углеводородной фазы (нефть, конденсат) для образования и стабилизации эмульсии обратного типа (вода в масле). Необходимость разрушения эмульсии при использовании антиагломерантов значительно усложняет технологический процесс [RU 2 705645 C1]. АА считают неэффективными при высоком объеме водной фракции (~60 об.%) в жидкой фазе [RU 2715582 C2].

Наиболее эффективным выглядит класс кинетических ингибиторов гидратообразования КНІ. Коммерческие КНІ обычно представляют собой водорастворимые низкомолекулярные полимеры, такие как гомо- или сополимеры N-винилпирролидона и N-винилкапролактама, активные группы которых задерживают зародышеобразование и рост кристаллов гидратов. [Qasima, A., Khana, M.S., Lala, B., Shariffa A.M. (2019). A perspective on dual purpose gas hydrate and corrosion inhibitors for flow assurance. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 183, 106418; Патент РФ 2715582 C2].



Поливинилкапролакта́м



Поливинилпирролидо́н

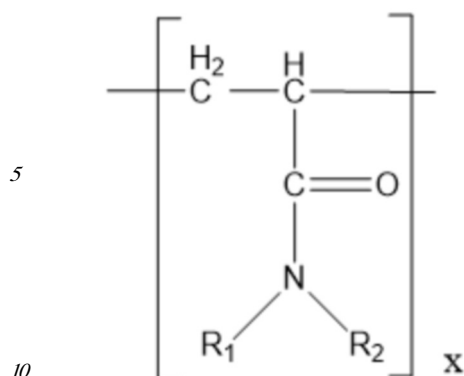
Известны сополимеры винилпирролидона и винилкапролактама с производными акриловой и метакриловой кислот с целью усиления ингибирующих образование гидратов свойств [Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803734-8.00013-8> © 2015 Elsevier Inc.].

Недостаток КНИ заключается в их низкой концентрации в водной фазе (до 2% мас.), что не позволяет понизить равновесную температуру кристаллизации льда и разложения газовых гидратов, т.е. влияние на термодинамику процесса отсутствует. Этот факт накладывает ограничение на их использование в технологических процессах при низких температурах, когда требуется одновременное предотвращение образования льда и газовых гидратов. КНИ становятся неэффективными (индукционный период приближается к нулевому) при высоких значениях степени переохлаждения (выше 12 °С). Кроме того, КНИ значительно хуже ингибируют образование гидратов кубической структуры I (метан, углекислый газ, сероводород) по сравнению с гидратами кубической структуры II (углеводородные газовые смеси) [RU 2705645 C1].

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

Недостатками указанного ингибитора являются недостаточно низкая температура застывания, составляющая минус 12,9 °С, что не позволяет использовать данный состав при более низких температурах, высокая динамическая вязкость (16700 мПа·с при 20 °С), что значительно затрудняет перекачку и дозирование данного состава. Кроме того, данный состав не обеспечивает существенной задержки образования гидратной фазы при высоких значениях степени переохлаждения (выше или равно 12 °С) [RU 2705645 C1].

Известен способ замедления образования газовых гидратов [RU 2126513]. В качестве кинетического ингибитора предлагается использовать водорастворимое высокомолекулярное соединение, образованное из производного акриламида, в котором атомы водорода при азоте замещены на группы R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>:



При этом  $R_1$  является углеводородным радикалом с числом атомов углерода от 1 до 10, числом гетероатомов, выбранных из группы, состоящей из азота, кислорода, серы и их комбинаций от 0 до 4;  $R_2$  является атомом водорода или углеводородным

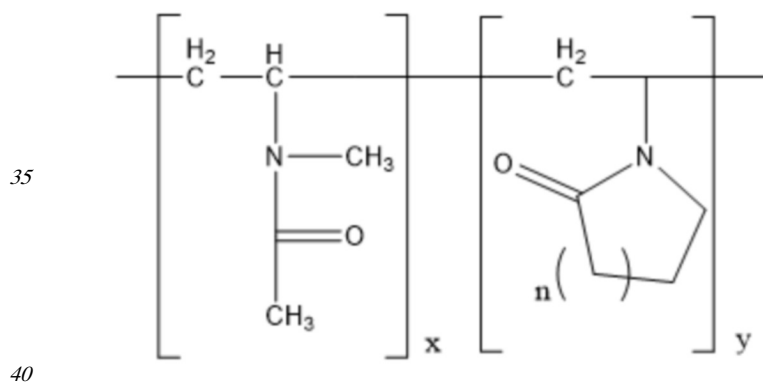
15 радикалом с числом атомов углерода от 1 до 10, числом гетероатомов, выбранных из группы, состоящей из азота, кислорода, серы и их комбинаций от 0 до 4.  $R_1$  и  $R_2$  могут быть связаны в цикл, содержащий от 3 до 10 атомов углерода и указанное количество гетероатомов от 0 до 4, выбранных из группы, содержащей водород, кислород, серу и их комбинации.

20 Недостатком известного способа является сложность синтеза используемых высокомолекулярных соединений, связанная с использованием материалоемкой установки, необходимостью постоянной продувки колбы во время синтеза инертным газом, использованием специально подготовленных абсолютизированных органических растворителей. Максимально достигнутые величины переохлаждения, характеризующие

25 антигидратную активность предложенных полимеров при их концентрации 0,5% масс., в известном способе составляют 14 °С, что налагает ограничения на использование описываемых ингибиторов при более высоких значениях переохлаждения [RU 2436806].

Известен способ ингибирования образования гидратов [RU 2134678]. В качестве кинетического ингибитора предлагается использовать водорастворимый сополимер

30 N-метил-N-винилацетамид/виниллактама общей формулы:



где  $n=1-3$ ; сумма  $x$  и  $y$  представляет собой среднее число, достаточное для получения средней молекулярной массы около 1000-6000000.

Известному техническому решению присущи указанные выше недостатки, связанные со сложностью получения используемого высокомолекулярного соединения.

45 Недостатком также является ограничение максимальной величины переохлаждения 16,7 °С предложенных полимеров при их концентрации 0,5% масс [RU 2436806 C1].

Известен кинетический ингибитор гидратообразования в виде композиции соединений, содержащий четвертичное аммониевое соединение, водорастворимый полимер,



оксиэтилированный и/или оксипропилированный амин, оксиэтилированный и/или оксипропилированный диол, алифатический спирт с числом атомов углерода от 5 до 6, метанол или этанол, или их смесь с водой при различных соотношениях компонентов [RU 2677494 C1].

5 Недостатком известного технического решения является высокое (до 50 % масс.) содержание аммониевых солей, которые, как было указано выше, снижают безопасность данной композиции для человека и окружающей среды.

При этом важно отметить тот факт, что в целом для КНІ присуща проблема низкой биодegradации вследствие их структурных особенностей, что делает данный класс  
10 ингибиторов гидратообразования экологически неприемлемым [US 8895478; Sheng, Q., Silveira, K. C. Da, Tian, W., Fong, C., Maeda, N., Gubner, R., & Wood, C. D. (2017). Simultaneous Hydrate and Corrosion Inhibition with Modified Poly(vinyl caprolactam) Polymers. Energy Fuels, 31(7), 6724–6731].

Помимо этого, в качестве ингибиторов на дату представления очных материалов  
15 заявителем выявлены так же ионные жидкости, аминокислоты и биополимеры (в том числе модифицированные) [Qasim, A., Khan, M.S., Lal, B., Shariff A.M. (2019). A perspective on dual purpose gas hydrate and corrosion inhibitors for flow assurance. Journal of Petroleum Science and Engineering, 183, 106418].

Ионные жидкости, несмотря на отличную способность ингибировать образование  
20 газогидратов, практически не используются в промышленных процессах, за редким исключением. Это связано с чрезвычайно высокой стоимостью технологии их получения [Haidera, J., Saeed, S., Qyuum, M.A., Kazmi, B., Ahmad, R., Muhammad, A., Lee M. (2020). Simultaneous capture of acid gases from natural gas adopting ionic liquids: Challenges, recent developments, and prospects. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 123, 109771]. Таким  
25 образом, их использование в качестве ингибиторов гидратообразования также экономически нецелесообразно.

Также заявителем выявлено, что большинство ионных жидкостей относятся к токсичным материалам [Pretti, C., Chiappe, C., Pieraccini, D., Gregori, M., Abramo, F., Monnia, G., Intorrec L. (2006). Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (Danio rerio). Green  
30 Chemistry, 8, 238-240] и одновременно обладают низкой биоразлагаемостью [Gathergood, N., Garcia, M.T., Scammells P.J. (2004). Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation. Green Chemistry, 6, 166–175; Garcia, M.T., Gathergood, N., Scammells P.J. (2005). Biodegradable ionic liquids Part II. Effect of the anion and toxicology. Green  
Chemistry, 7, 9–14].

35 Аминокислоты глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин, тирозин, серин, аргинин и лизин были изучены с точки зрения ингибиторов гидратов метана и углекислого газа [Qasim, A., Khan, M.S., Lal, B., Shariff A.M. (2019). A perspective on dual purpose gas hydrate and corrosion inhibitors for flow assurance. Journal of Petroleum Science and Engineering, 183, 106418]. Однако они недостаточно эффективны и стабильны в растворах, а также  
40 способствуют росту микроорганизмов, поскольку являются для них питательным субстратом [Otake, T., Taniguchi, T., Furukawa, Y., Kawamura, F., Nakazawa, H., Kakegawa T. (2011). Stability of Amino Acids and Their Oligomerization Under High-Pressure Conditions: Implications for Prebiotic ChemistryAstrobiolgy, 11, 799–813; Parr, M.D., Bertch, K.E., Rapp, R.P. (1985). Amino acid stability and microbial growth in total parenteral nutrient solutions.  
45 American journal of hospital pharmacy, 42, 2688–2691].

Из биополимеров в качестве ингибиторов выявлен достаточно узкий ряд соединений, а именно хитозан, пектин, крахмал и полиаспарагиновую кислоту (нативные биополимеры) [Qasim, A., Khan, M.S., Lal, B., Shariff A.M. (2019). A perspective on dual

purpose gas hydrate and corrosion inhibitors for flow assurance. Journal of Petroleum Science and Engineering, 183, 106418].

В целом, биополимеры обладают достаточно низкой способностью ингибировать образование газогидратов, а также часто малорастворимы в воде.

5 Заявителем выявлено, что включение сульфонатных групп в основную цепь хитозана улучшает его растворимость в воде [Rwei, S.-P., Lien, C.-C. (2014). Synthesis and viscoelastic characterization of sulfonated chitosan solutions. Colloid and Polymer Science, 292, 785–795]. Однако исследований по способности данного полимера ингибировать образование гидратов не проводилось. Помимо этого, следует отметить, что в рассматриваемой  
10 работе использовали хитозан с молекулярной массой в узком диапазоне около 50000 Да и степенью деацетилирования около 90%. Рассматриваемая молекула имеет в своем составе структурные фрагменты, присущие предлагаемому соединению общей формулы I. Также известно, что сульфированный хитозан молекулярной массы от 90 до 150 кДа и степенью деацетилирования 75-85% так же способен эффективно ингибировать  
15 гидратообразование в динамических условиях [RU 2736036]. Данное соединение было выбрано как прототип и обозначено в дальнейшем как «сульфированный хитозан».

Однако в целом описанное выше соединение нельзя рассматривать в качестве аналога предложенного технического решения по причине отличия по химической структуре и составу.

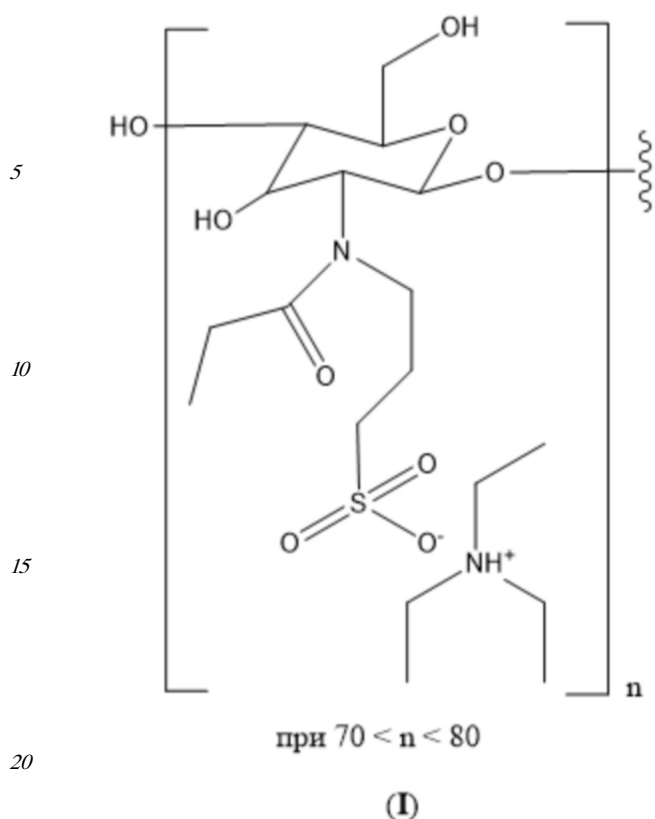
20 Таким образом, разработка эффективных, биоразлагаемых и безопасных нефтепромысловых ингибиторов роста газовых гидратов представляется на сегодняшний день актуальным направлением развития нефтепромысловой химии. Получение соединений, обладающих эффективным действием, обеспечивает возможность существенного снижения экономических затрат, направленных на обеспечение  
25 стабильности потока углеводородов.

Таким образом, заявителем проведен анализ российских и зарубежных патентных баз данных, научной литературы, Интернет-ресурсов, и при этом не выявлены аналоги к предложенному техническому решению как по химической структуре, так и по составу.

30 Вместе с тем, заявителем выявлены соединения, которые являются аналогами предложенного технического решения по назначению, но которые, однако, обладают указанными выше недостатками, а именно - недостаточно высокой эффективностью, биоразлагаемостью, безопасностью или же высокой стоимостью производства при использовании по назначению.

35 Задачей и техническим результатом предложенного технического решения является создание принципиально нового нефтехимического реагента - а именно, нового ингибитора роста гидратов метана на основе сульфированного хитозана формулы (I), способного ингибировать рост газовых гидратов, что в конечном варианте обеспечивает расширение линейки нефтепромысловых реагентов указанного назначения, снижения экономических затрат и минимизации нагрузки на окружающую среду.

40 Сущностью предложенного технического решения является ингибитор роста гидратов метана на основе сульфированного хитозана формулы (I):



Предложенное техническое решение иллюстрируется Фиг.1 - Фиг.3:

На Фиг.1 представлена Таблица 1, где приведены данные ингибирования роста газогидрата в присутствии соединения I, а также в присутствии коммерческих ингибиторов, описанного ранее в литературе сульфированного хитозана и для чистой воды.

На Фиг.2 представлена гистограмма, где приведены данные ингибирования в присутствии соединения I, в присутствии описанного ранее сульфированного хитозана и без них, где:

30 2а – соотношение энтальпии плавления льда и гидрата,

2б – температура начала кристаллизации гидрата.

На Фиг.3 представлены ЯМР и ИК спектры соединения I, где:

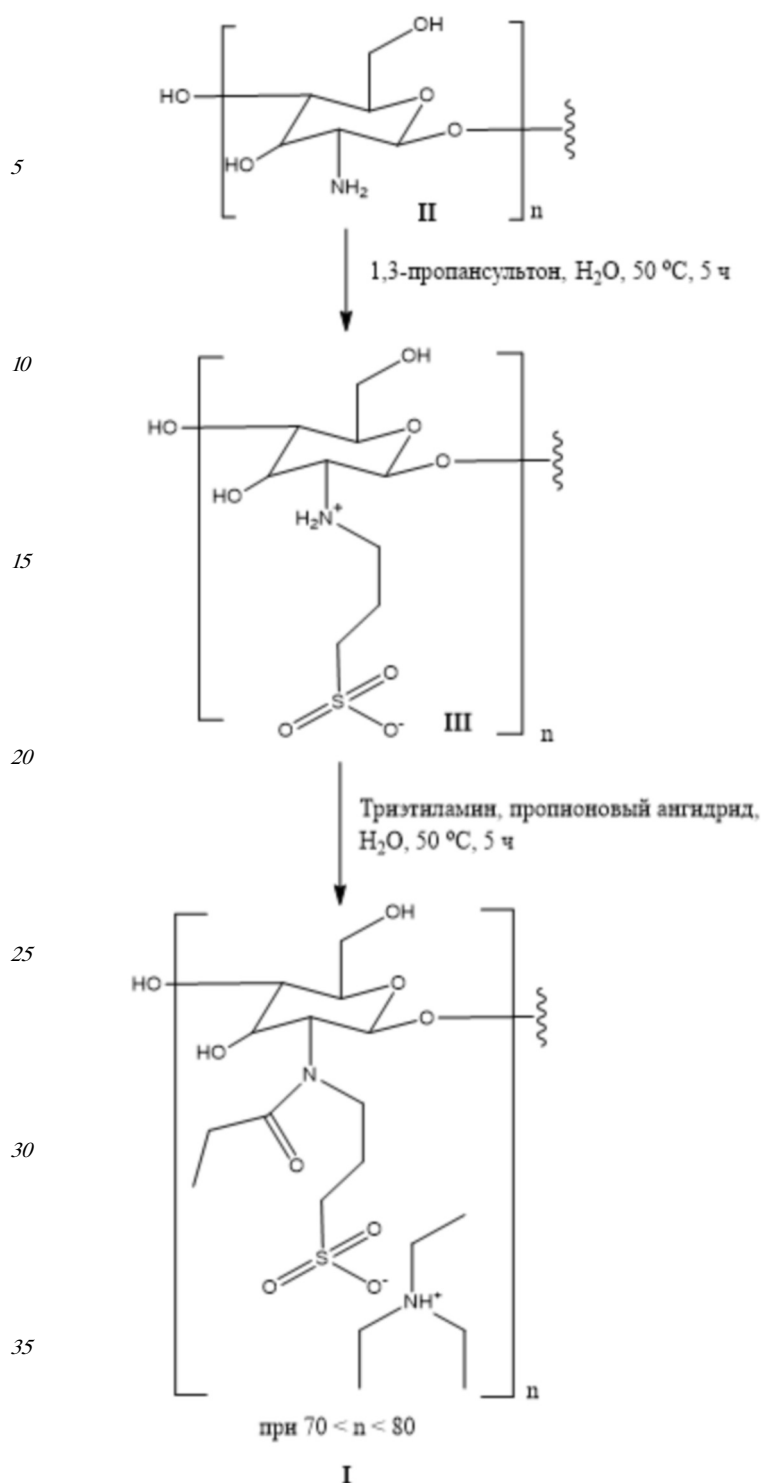
3а – протонный спектр ЯМР

3б – углеродный спектр ЯМР

35 Далее заявителем приведено описание предложенного технического решения.

Задача решается, и предложенный технический результат достигается синтезом соединения формулы (I), обладающего способностью ингибировать рост газовых гидратов.

40 Предложенное соединение получают согласно нижеприведенной схеме 1, где предложенное соединение обозначено номером I.



40 Схема 1.

Характеристики соединения представлены в примерах конкретного выполнения предложенного технического решения.

Исходными продуктами, использованными в примере 1, являются низкомолекулярный образец хитозана (12 кДа) со степенью деацетилирования 98%, триэтиламин, пропионовый ангидрид и 1,3-пропансульфонат. Реакции проводятся в дистиллированной воде.

Структура соединения подтверждена методом  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AVANCE-400. Химический сдвиг

определяли относительно сигналов остаточных протонов дейтерированной воды ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ).

Далее заявителем приведены Примеры конкретного выполнения предложенного технического решения.

Пример 1. Получение сульфированного хитозана (I).

2 г хитозана II смешивают с 30 мл дистиллированной воды, затем по каплям добавляют 2.8 г (1.25 экв.) 1,3-пропансультона и смесь перемешивают в течение 5 часов при 50 °С. После этого реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и для осаждения продукта выливают ее в холодный ацетон. Выпавший продукт отделяют фильтрованием. Избыток 1,3-пропансультона удаляют промывкой метанолом и продукт сушат в вакууме при комнатной температуре с получением сульфированного хитозана III. Далее к полученному продукту, растворенному в 30 мл дистиллированной воды, последовательно добавляют 3 г триэтиламина и 2 г пропионового ангидрида (1.25 экв.). Смесь интенсивно перемешивают при 50 °С в течение 5 часов. Далее растворитель удаляют на вакууме, продукт отмывают метанолом. Выход целевого производного хитозана формулы I составляет 70%. ЯМР спектры продукта представлены на Фиг.3.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  1.06 т (J = 7.6 Гц, 3H), 1.12 уш. т (J = 7.2 Гц, 7H), 1.18 т (J = 7.1 Гц, 2H), 1.29 т (J = 7.3 Гц, 9H), 1.88-2.14 уш. м (3H), 2.18 (кв, J = 7.6 Hz, 2H), 2.25-2.54 уш. м (5H), 2.65-3.15 уш. м (6H), 3.21 (кв, J = 7.2 Hz, 6H), 3.42-4.02 уш. м (22H), 4.50-4.73 уш. м (4H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  8.53, 9.57, 10.45, 17.09, 23.78, 27.47, 29.57, 30.97, 46.53, 46.98, 48.06, 48.85, 55.26, 55.57, 57.72, 60.30, 62.11, 71.96, 72.33, 74.83, 77.75, 79.09, 101.41, 177.34, 178.69, 185.18.

Пример 2. Исследование способности сульфированного хитозана (I) ингибировать образование газовых гидратов.

Исследование образования и разложения гидратов метана в присутствии ингибиторов проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра высокого давления SETARAM 7 Evo. В стальную ячейку ДСК высокого давления помещали одинаковую массу образца по 10 мг. Затем ячейку ДСК продували метаном и создавали давление 12 МПа при 20 °С с использованием газовой панели РМНР 50-1000-V2. Термограммы ДСК получали с использованием следующей программы: выдерживание системы при 20 °С в течение 10 мин, сегмент охлаждения до -35 °С и сегмент нагрева до 25 °С со скоростью 0,1 °С / мин. Методика эксперимента была обоснована в работе [Dalmazzone, C., Herzhaft, B., Rousseau, L., Le Parlouer, P., & Dalmazzone, D. (2003, January 1). Prediction of Gas Hydrates Formation With DSC Technique. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/84315-MS].

Как видно из Таблицы 1 на Фиг.1 и гистограмм на Фиг.2, из всех образцов сравнения наименьшее значение температуры образования гидрата характерно для Luvicap EG (концентрация 0.225%), которое составляет -15.25 °С. Чем ниже данный показатель, тем более эффективным считается ингибитор роста гидратов (без ингибитора данный показатель равен -4.973 °С). Другим важным показателем является соотношение энтальпий плавления льда и гидрата. Чем выше данный показатель, тем меньше в системе образуется гидрата. Как видно из Таблицы 1 на Фиг.1 из всех образцов сравнения наименьшее значение данной характеристики характерно для Luvicap 55W (концентрация 0.225%), которое составляет 16.53. В присутствии соединения общей формулы I (концентрация 0.225%) образование гидратов начинается при температуре -15.29 °С при соотношении энтальпии плавления льда и гидрата в 20.66, что из всех

представленных значений является лучшим.

Таким образом, из описанного выше можно сделать вывод, что заявителем достигнуты поставленные задачи и предложенный технический результат, а именно – создан новый нефтехимический реагент - а именно, новый ингибитор роста гидратов метана на основе сульфированного хитозана формулы (I), способный ингибировать рост газовых гидратов, что в конечном варианте обеспечивает расширение линейки нефтепромысловых реагентов указанного назначения, снижение экономических затрат и минимизацию нагрузки на окружающую среду.

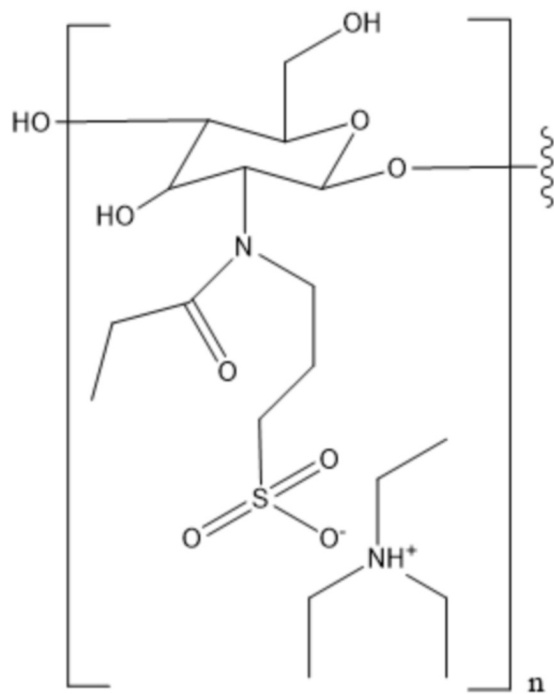
Предложенное техническое решение соответствует критерию «новизна», предъявляемому к изобретениям, так как из исследованного уровня техники не выявлены технические решения, обладающие предложенной совокупностью признаков, обеспечивающих достижение таких результатов.

Предложенное техническое решение соответствует критерию «изобретательский уровень», предъявляемому к изобретениям, так как не является очевидным для специалиста в данной области науки и техники, так как предложенное техническое решение обеспечивает ингибирование роста гидратов метана с более высокими потребительскими свойствами.

Предложенное техническое решение соответствует критерию «промышленная применимость», так как может быть реализовано на любом специализированном предприятии с использованием стандартного оборудования, известных отечественных материалов и технологий.

(57) Формула изобретения

Ингибитор роста гидратов метана на основе сульфированного хитозана формулы (I):



при  $70 < n < 80$

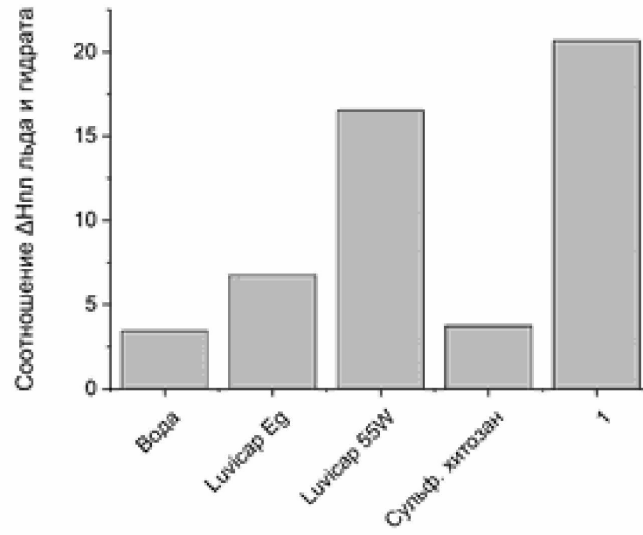
(I)

Таблица 1

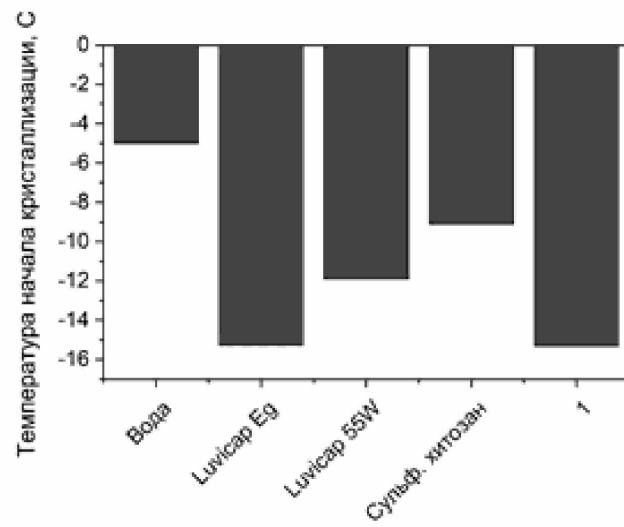
Температура начала гидратообразования и соотношение энтальпии плавления льда и гидрата для заявленного соединения I в сравнении с коммерческими ингибиторами при охлаждении со скоростью 0.1 °С/мин

Образец	Концентрация, мас. %	$\Delta H_{пл}$ , льда (Дж/г)	$\Delta H_{пл}$ , гидрата (Дж/г)	Соотношение $\Delta H_{пл}$ льда и гидрата	Температура начала кристаллизации, С
Вода	0	331,32	95,921	3,45	-4,973
Luvicap EG	0,225	305,134	45,231	6,75	-15,250
Luvicap 55W	0,225	338,882	20,495	16,53	-11,885
Сульфированный хитозан	0,225	260,771	69,76	3,74	-9,098
Соединение I	0,225	335,955	16,26	<b>20,66</b>	<b>-15,292</b>

Фиг. 1



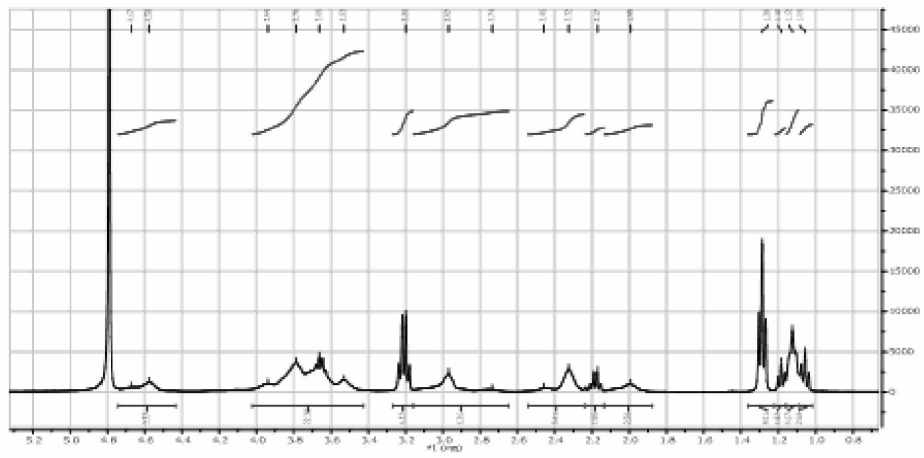
2а



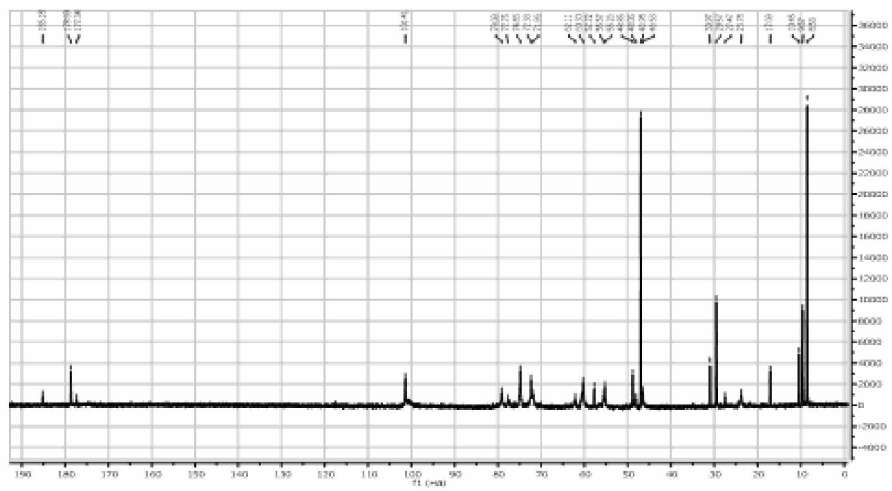
2б

Фиг. 2





3a



3б

Фиг.3