



(51) МПК  
*C08G 18/18* (2006.01)  
*C09K 8/52* (2006.01)  
*C23F 11/173* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
*C08G 18/18 (2022.02); C09K 8/52 (2022.02); C23F 11/173 (2022.02)*

(21)(22) Заявка: 2021101612, 26.01.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 26.01.2021

Дата регистрации:  
 25.04.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.01.2021

(45) Опубликовано: 25.04.2022 Бюл. № 12

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

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

(73) Патентообладатель(и):

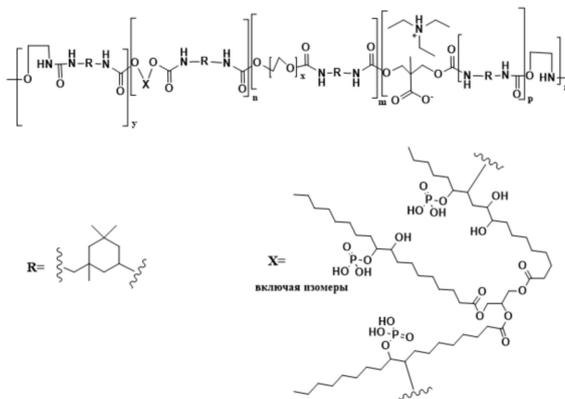
федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего  
 образования "Казанский (Приволжский)  
 федеральный университет" (ФГАОУ ВО  
 КФУ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: Qasim, A., Khan, M.S., Lal, B., Shariff  
 A.M. "A perspective on dual purpose gas hydrate  
 and corrosion inhibitors for flow assurance."  
 Journal of Petroleum Science and Engineering,  
 183, 2019, 106418. Sheng, Q., Silveira, K. C. Da,  
 Tian, W., Fong, C., Maeda, N., Gubner, R., &  
 Wood, C. D. "Simultaneous Hydrate and  
 Corrosion Inhibition with Modified (см. прод.)

(54) Ингибитор гидратообразования и коррозии на основе полиуретана, содержащего фрагменты триглицеридов подсолнечного масла

(57) Реферат:

Изобретение относится к химии полимерных соединений, а именно к новым ингибиторам гидратообразования и коррозии на основе полиуретанов общей формулы I, включая изомеры, где сумма n, m, x, y, z и p представляет собой число, достаточное для получения средней молекулярной массы 4.3 кДа. Заявленный ингибитор может найти применение в нефтегазовой отрасли в процессах добычи, подготовки и транспортировки углеводородного сырья для предотвращения образования газовых гидратов и коррозии. 2 ил., 3 пр.



(I) включая изомеры

(56) (продолжение):

Poly(vinyl caprolactam)" Polymers. Energy Fuels, 31(7), (2017) 6724-6731. RU 2436806 C1, 20.12.2011. RU 2736036 C1, 11.11.2020. Semenov A.P., Medvedev V.I., Gushchin P.A., Vinokurov V.A. " Kinetic Inhibition of Hydrate

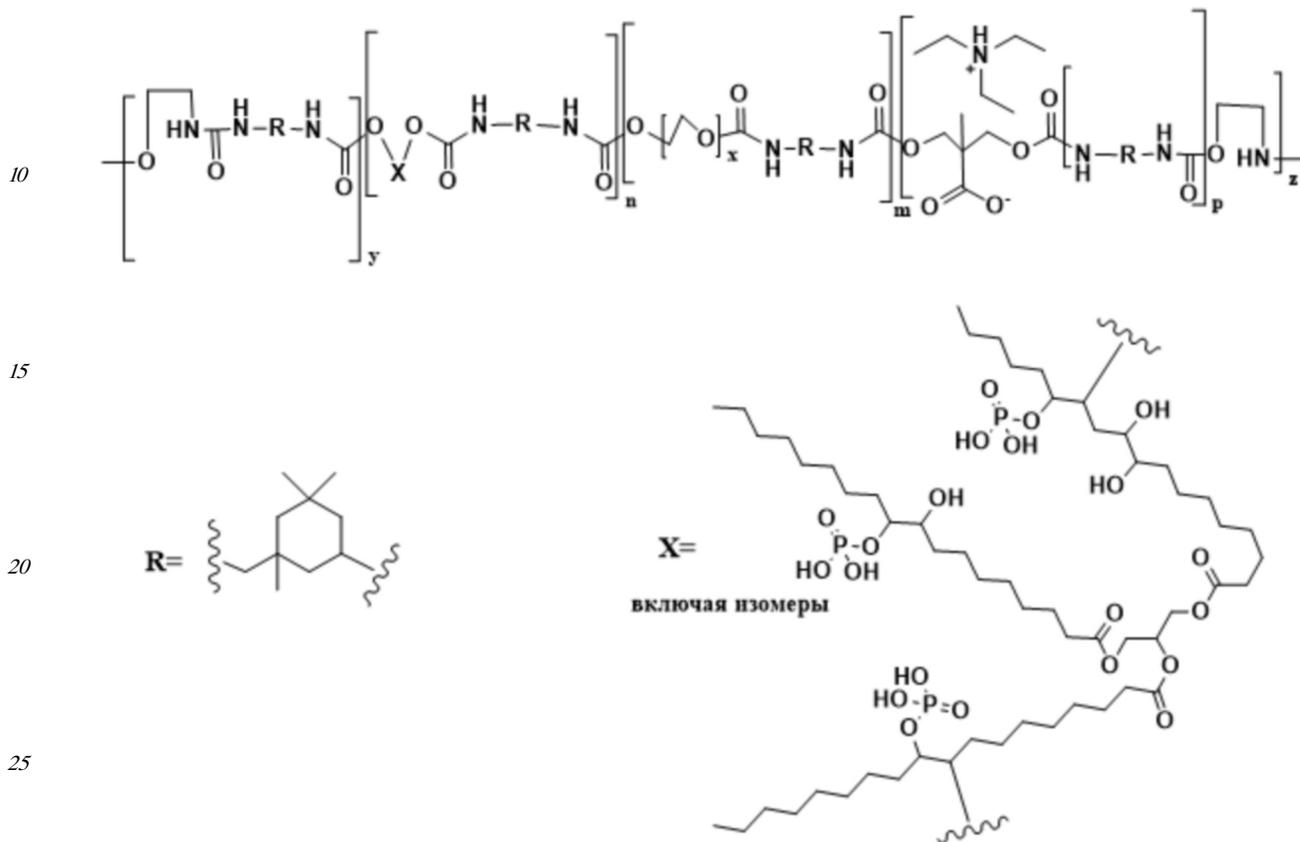
R U 2 7 7 0 9 9 5 C 1

R U 2 7 7 0 9 9 5 C 1



Ингибитор гидратообразования и коррозии на основе полиуретана, содержащего фрагменты триглицеридов подсолнечного масла

Изобретение относится к химии полимерных соединений, а именно - к ингибиторам гидратообразования и коррозии на основе полиуретанов общей формулы I (включая изомеры).



### **(I) включая изомеры**

30 где сумма  $n$ ,  $m$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и  $p$  представляет собой число, достаточное для получения средней молекулярной массы 4.3 кДа.

Заявленный ингибитор может найти применение в нефтегазовой отрасли в процессах добычи, переработки и транспортировки углеводородного сырья для предотвращения коррозии и образования газовых гидратов – соединений, которые в процессе агломерации способны формировать гидратные пробки, препятствующие свободному потоку флюидов.

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 формируют гидратные пробки, препятствующие свободному потоку флюидов, тем самым способствуя различного рода техногенным авариям.

Помимо этого, сероводород и диоксид углерода в присутствии воды способны вызывать коррозию трубопровода или других контактных стальных элементов, используемых при добыче, транспортировке, хранении и переработке углеводородов, что снижает срок их (трубопроводов и др.) эксплуатации и также может приводить к 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].

Однако одновременное введение различных реагентов (например, ингибиторов гидратообразования, коррозии, солеотложения и др.) в поток флюидов зачастую способствует снижению их целевых свойств или возникновению побочных явлений, обусловленных в том числе взаимодействием данных реагентов между собой или с другими компонентами потока.

Так, ингибиторы образования газогидратов увеличивают скорость коррозии, в то время как ингибиторы коррозии обычно способствуют зарождению гидратов, особенно в глубоководных условиях, что в конечном счете снижает их эффективность действия.

Кроме того, наличие ионов электролита в пластовой воде может усугубить ситуацию, вызвав эксплуатационные проблемы, такие как появление отложений или снижение эффективности ингибиторов гидратообразования.

Введение в поток большого количества нефтепромысловых реагентов требует более мощной инфраструктуры (дополнительные резервуары для хранения, инжекционные насосы и распределительные трубопроводы) и сложного процесса последующей регенерации введенных добавок [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].

Следует также отметить, что снижение количества используемых в области нефтехимии реагентов и их номенклатуры может благоприятно сказаться на окружающей среде и здоровье человека. Данный аспект на дату представления заявочных материалов также является актуальным.

Таким образом, разработка эффективных нефтепромысловых реагентов двойного назначения – ингибиторов газовых гидратов и ингибиторов коррозии, которые не взаимодействуют друг с другом и тем самым не влияют негативно на процесс добычи углеводородов – представляется на сегодняшний день актуальным направлением развития нефтепромысловой химии.

Получение соединений, обладающих комплексным действием, должно обеспечить возможность существенного снижения экономических затрат, направленных на обеспечение стабильности потока углеводородов, при этом такие соединения значительно расширяют арсенал средств указанного назначения.

Следует иметь в виду, что ингибиторы гидратообразования применяют в концентрациях от 0.25% до 2% по массе, в то время как ингибиторы коррозии используются в меньших концентрациях.

Однако, принимая во внимание задачу заявленного технического решения – создание реагента именно бифункционального действия – необходимо понимать, что определяющим критерием будет являться способность ингибировать

гидратообразование, т.е. тот эффект, который достигается более высокими концентрациями.

Таким образом, при исследовании уровня техники по двум данным направлениям, по мнению заявителя, нужно ориентироваться, прежде всего, на ингибиторы газовых гидратов, как определяющий фактор.

Из исследованного заявителем уровня техники выявлены термодинамические ингибиторы гидратообразования (далее ТНІ), 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. LDHI 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 (ТНІ, LDHI, АА) 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., & Tohidі, 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.].

Главными недостатками ТНІ является их высокая действующая концентрация (20 - 40% по массе), таким образом, на долю ингибитора приходится в среднем около 30% объема перекачиваемого продукта, и, как следствие, это приводит к низкой безопасности как для человека, так и для окружающей среды за счет горючести и токсичности указанных выше спиртов.

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.].

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).

Недостатками известного ингибитора является высокая вязкость, а также недостаточная ингибирующая способность, обусловленная низкой антигидратной активностью компонентов состава.

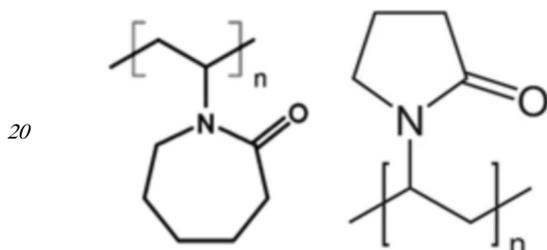
Большинство АА представляют из себя заряженные молекулы, состоящие из длинноцепочечного алкильного заместителя (липофильный фрагмент) и фрагмента ониевого соли (аммониевой или фосфониевой), и по своей природе являются поверхностно-активными веществами, например, тетрабутиламмония хлорид, трибутилдециламмония 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 [Антисептическое лекарственное средство, RU 2641309 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).

Таким образом, необходимость последующего разрушения этих эмульсий при использовании, с дополнительным использованием антиагломерантов еще в большей степени усложняет технологический процесс в целом [RU 2705645 C1].

При этом АА являются неэффективными при высоком объеме водной фракции (~60 об.%) в жидкой фазе [RU 2715582 C2].

Наиболее перспективным с точки зрения ингибирования гидратообразования выглядит класс кинетических ингибиторов гидратообразования КНИ. Коммерческие КНИ 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 2 715 582 C2].



Поливинилкапролактама Поливинилпирролидон

Известны сополимеры винилпирролидона и винилкапролактама с производными акриловой и метакриловой кислот используемые 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 в целом заключается в их низкой растворимости в водной фазе (до 2% мас.), таким образом, данное физическое свойство не позволяет им (КНИ) понизить равновесную температуру кристаллизации льда и разложения газовых гидратов, т.е. достаточное влияние на термодинамику процесса у данных КНИ отсутствует.

Этот факт, как следствие, накладывает ограничение на их использование в технологических процессах при низких температурах, когда требуется одновременное предотвращение образования льда и газовых гидратов. Причем КНИ становятся неэффективными (индукционный период приближается к нулевому) при высоких значениях степени переохлаждения (выше 12 °С).

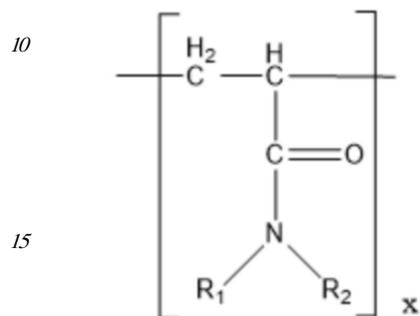
Кроме того, КНИ значительно хуже ингибируют образование гидратов кубической структуры I (метан, углекислый газ, сероводород) по сравнению с гидратами кубической структуры II (углеводородные газовые смеси) [RU 2705645 C1].

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].

- 5 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>:

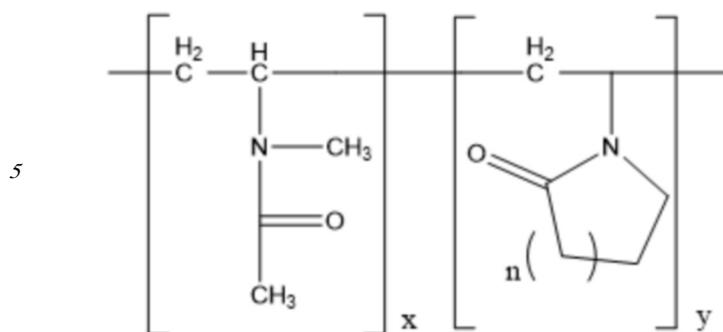


- При этом R<sub>1</sub> является углеводородным радикалом с числом атомов углерода от 1 до 10, и числом гетероатомов от 0 до 4, выбранных из группы, состоящей из азота, кислорода, серы и их комбинаций; R<sub>2</sub> является атомом водорода или углеводородным радикалом с числом атомов углерода от 1 до 10, и числом гетероатомов от 0 до 4, выбранных из группы, состоящей из азота, кислорода, серы и их комбинаций. R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> могут быть связаны в цикл, содержащий от 3 до 10 атомов углерода и указанное число гетероатомов от 0 до 4, выбранных из группы, содержащей водород, кислород, серу и их комбинации.
- 20
- 25

- Недостатком известного способа является технологическая 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.
- 30

- Максимально достигнутые величины переохлаждения, характеризующие 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 2 436 806 C1]. Таким образом известное техническое решение является низкоэффективным при использовании по назначению, т.к. среднегодовая температура выше 14°С, не является характерной для погодных условий на территориях РФ, особенно северных.
- 35

- Известен способ ингибирования образования гидратов [RU 2134678]. В качестве кинетического ингибитора предлагается использовать водорастворимый сополимер N-метил-N-винилацетамид/виниллактam общей формулы:
- 40



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.

Недостатком также является ограничение максимальной величины переохлаждения 16.7°C предложенных полимеров при их концентрации 0.5% масс [RU 2436806 C1].

Таким образом известное техническое решение является низкоэффективным при использовании по назначению, т.к. среднегодовая температура выше 16°C, не является характерной для погодных условий на территориях РФ, особенно северных.

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]. 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 КНИ кроме указанных выше недостатков присуща проблема низкой биodeградации вследствие их структурных особенностей, что делает данный класс ингибиторов гидратообразования экологически неприемлемым [US 8 895 478; 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].

В качестве же ингибиторов двойного назначения на дату представления заявочных материалов заявителем выявлены 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 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 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 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].

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 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 Chemistry *Astrobiology*, 11, 799–813; Parr, M.D., Bertch, K.E., Rapp, R.P. (1985). Amino acid stability and microbial growth in total parenteral nutrient solutions. *American journal of hospital pharmacy*, 42, 2688–2691].

Из биополимеров в качестве ингибиторов двойного назначения выявлен достаточно узкий ряд соединений, а именно хитозан, пектин, крахмал и полиаспарагиновая кислота (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, нативные биополимеры обладают достаточно низкой способностью ингибировать образование газогидратов и коррозию, а также часто малорастворимы в воде. 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 и коррозию заявителем из исследованного уровня техники не выявлены.

Из литературы известно использование различных полиуретанов в качестве ингибиторов гидратообразования [Farhadian, A., Varfolomeev, M., Kudbanov, A., Gallyamova S., (2019). A new class of promising biodegradable kinetic/anti-agglomerant methane hydrate inhibitors based on castor oil. *Chemical Engineering Science*, 206, 507–517; Farhadian, A., Kudbanov, A., Varfolomeev, M., Dalmazzone D., (2019). Waterborne Polyurethanes as a New and Promising Class of Kinetic Inhibitors for Methane Hydrate Formation. *Scientific Reports*, 9, 9797; US 2019/0375979 A1], однако наличие способности ингибировать коррозию для данного класса соединений в указанных работах не описано. В статье Фархадяна с соавт. [Farhadian, A., Varfolomeev, M.A., Kudbanov, A., Rezaeisadat, M., Nurgaliev, D.K., (2020) Waterborne polymers as kinetic/anti-agglomerant methane hydrate and corrosion inhibitors: A new and promising strategy for flow assurance. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 77, 103235] описаны водорастворимые полиуретаны, способные эффективно ингибировать образование гидрата и коррозию, однако следует отметить, что в приведенной работе исследовалась способность полиуретанов ингибировать образование гидратов метана, а не метан-пропановой смеси, которая по своему составу более точно моделирует природный газ и обладает отличной от метана способностью образовывать газовые гидраты. Таким образом, данные, полученные в экспериментах с метаном неправомерно экстраполировать на эксперименты с метан-пропановой

смесью [Semenov A.P., Medvedev V.I., Gushchin P.A., Vinokurov V.A. (2016) Kinetic Inhibition of Hydrate Formation by Polymeric Reagents: Effect of Pressure and Structure of Gas Hydrates. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 51, 6, 679-687].

5 В целом, описанное выше соединение нельзя рассматривать в качестве аналога заявленного технического решения, по причине отсутствия сходства с заявленным техническим решением как по химической структуре, так и по составу и молекулярным массам.

10 Из описанного выше следует, что заявителем на дату подачи заявки не выявлены в мире высокоэффективные технические решения для предотвращения образования гидратов газовых смесей при добыче, транспортировке и переработке углеводородов. Все реагенты, имеющиеся в арсенале средств борьбы с гидратообразованием, на фоне полезных свойств обладают теми или иными описанными выше недостатками.

15 Таким образом, проведенный заявителем анализ российских и зарубежных патентных баз данных, научной литературы, Интернет-ресурсов даёт основания сделать вывод о том, что из исследованного уровня техники не выявлены аналоги к заявленному техническому решению как по химической структуре, так и по составу.

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

25 Задачей и техническим результатом заявленного технического решения является создание ингибитора гидратообразования и коррозии на основе полиуретана с фрагментами триглицерида подсолнечного масла, что в конечном итоге обеспечивает расширение линейки нефтепромысловых реагентов указанного назначения и снижения экономических затрат.

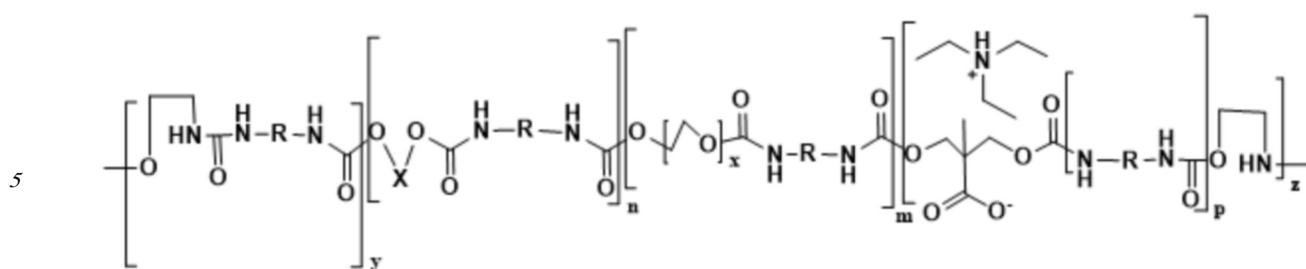
30 Сущностью заявленного технического решения является ингибитор гидратообразования и коррозии на основе полиуретана общей формулы I, включая изомеры:

30

35

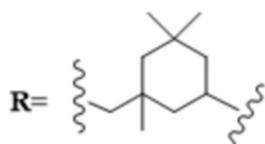
40

45

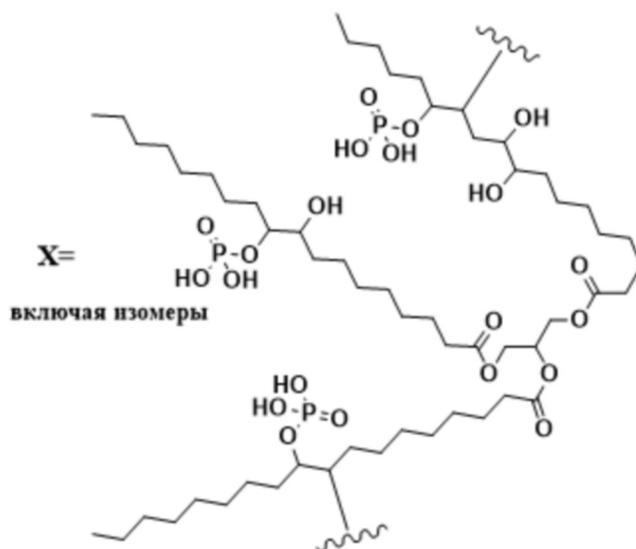


10

15



20



### (I) включая изомеры

25 где сумма  $n$ ,  $m$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и  $p$  представляет собой число, достаточное для получения средней молекулярной массы 4.3 кДа.

Заявленное техническое решение иллюстрируется Фиг.1 и Фиг.2.

На Фиг.1 представлена Таблица 1, где приведена температура переохлаждения в присутствии ингибитора и без него.

30 На Фиг.2 представлена Таблица 2, где приведена эффективность ингибирования коррозии заявленного ингибитора в 2 М HCl при 25 °С.

Задача решается, и заявленный технический результат достигается синтезом соединения формулы (I) (включая изомеры), обладающего способностью ингибировать образование газовых гидратов метан-пропановой смеси и ингибировать коррозию.

35 Соединение формулы (I) включая изомеры получают согласно нижеприведенным схемам 1 и 2.

40

45

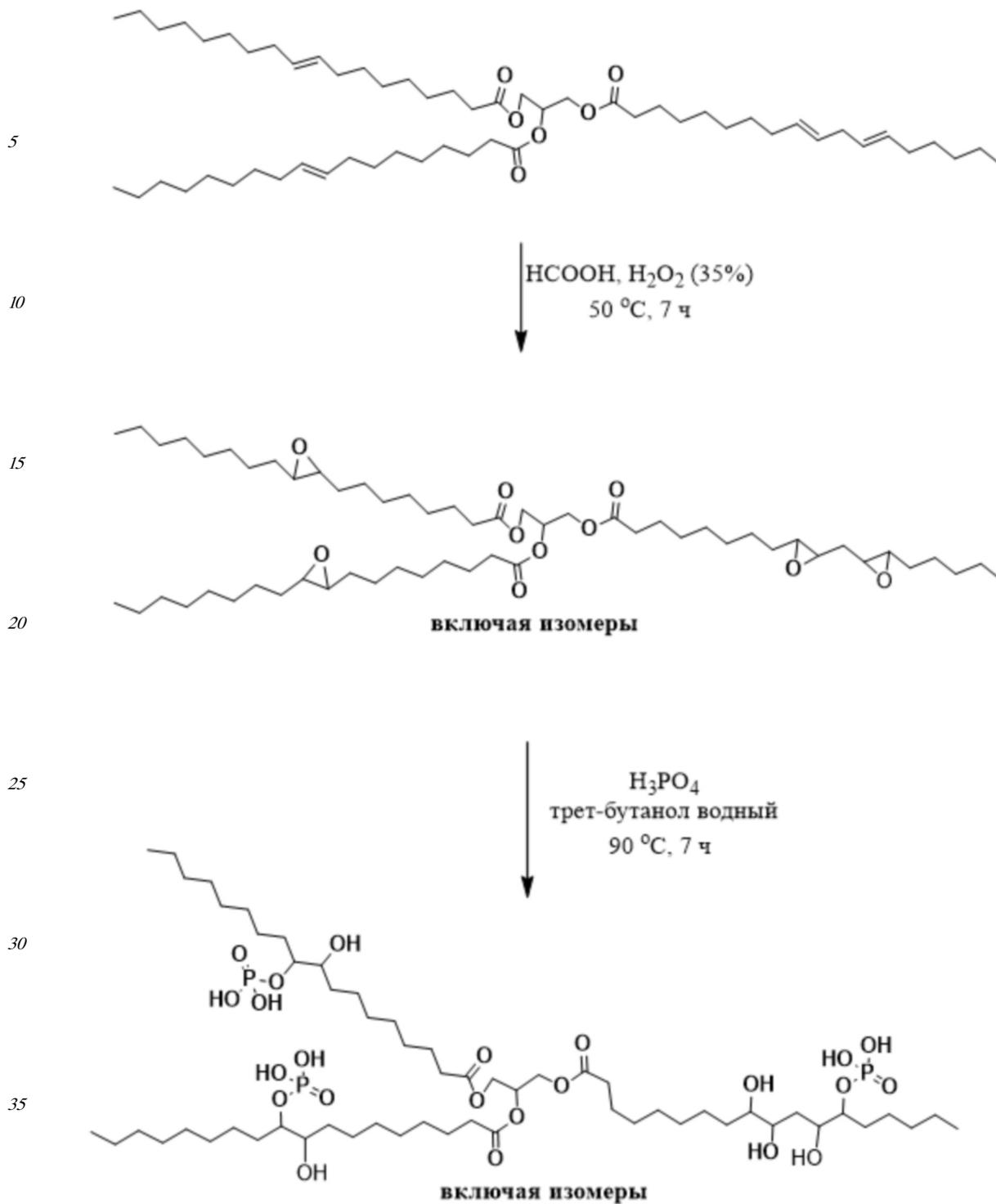
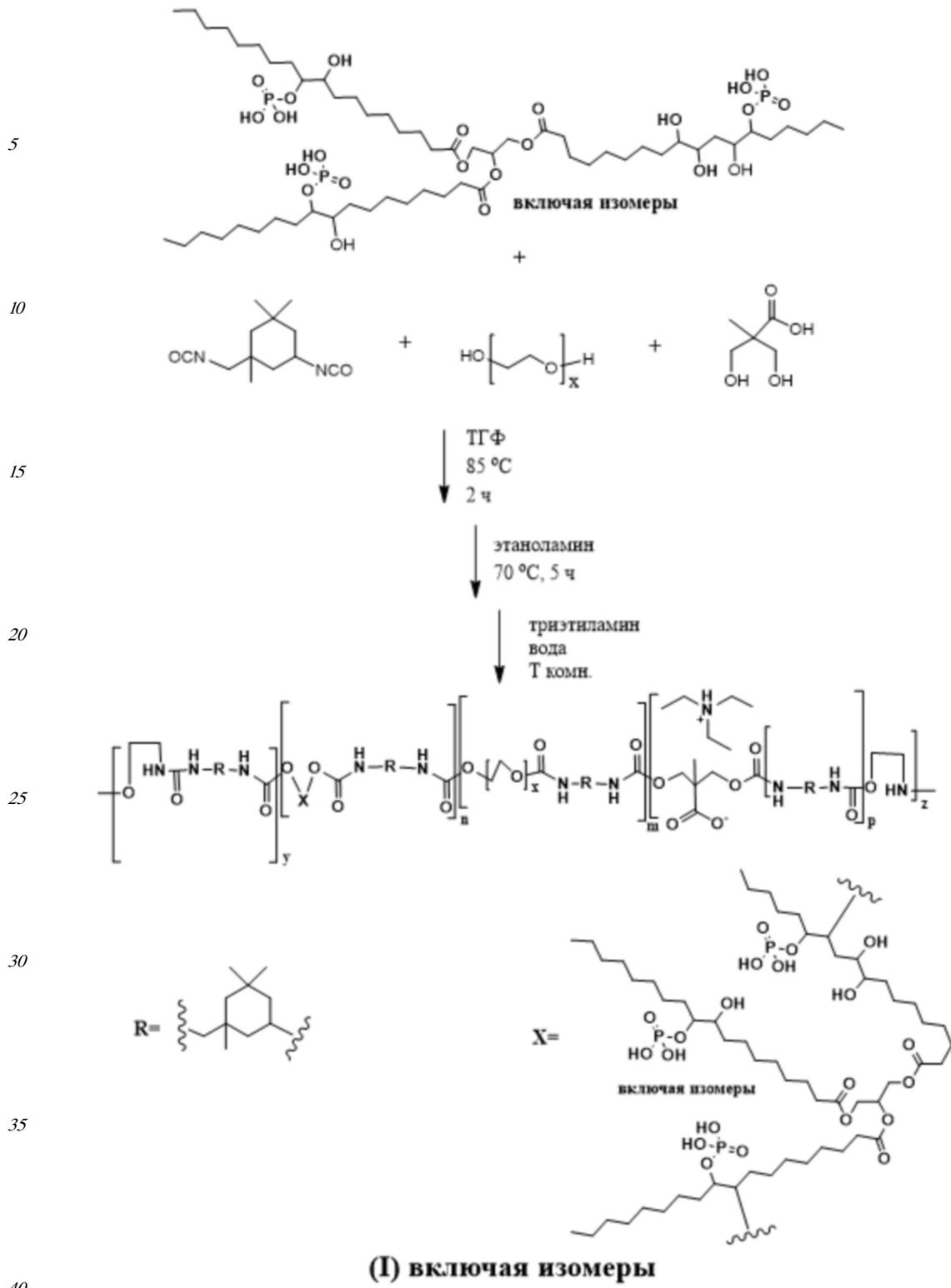


Схема 1 – Синтез исходного триглицерида на основе подсолнечного масла.

40

45



где сумма  $n, m, x, y, z$  и  $p$  представляет собой число, достаточное для получения средней молекулярной массы 4.3 кДа.

Схема 2 – Синтез ингибитора общей формулы I, включая изомеры.

Характеристики соединений представлены в примерах конкретного выполнения заявленного технического решения.

Исходные компоненты для синтеза и характеристики заявленного технического решения - триэтиламин, изофорондиизоцианат, полиэтиленгликоль 400, поливинилпирролидон (PVP) и дейтерированные диметилсульфоксид и хлороформ

(99.8% d) были приобретены у Sigma-Ald. 2,2-Бис(гидроксиметил)пропионовая кислота, муравьиная кислота, пероксид водорода, моноэтаноламин, сульфат магния, дихлорметан и тетрагидрофуран были получены от Merck Chemical Co. В синтезе использовалось пищевое подсолнечное масло. Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

5 Структура полученных соединений подтверждена методами  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AVANCE-400. Химический сдвиг определяли относительно сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ). Для определения молекулярной массы полученного водорастворимого полиуретана был использован метод гельпроникающей  
10 хроматографии. Средняя молекулярная масса полимера составляла 4.3 кДа.

Далее заявителем приведены примеры конкретного выполнения заявленного технического решения.

Пример 1. Получение полиуретанов общей формулы (I) (включая изомеры).

15 Целевое соединение получают в три стадии.

На первой стадии проводят эпоксидование триглицерида подсолнечного масла. 115 г (0.112 моль) подсолнечного масла и 13 мл (0.264 моль) муравьиной кислоты перемешивают в течение 30 мин в трехгорлой круглодонной колбе при 50 °С (схема 1). Затем к смеси по каплям добавляют 93 мл (1.05 моль)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и реакцию продолжают в  
20 течение 7 часов. По окончании реакции температуру снижают до 25 °С, и к раствору добавляют 100 мл дихлорметана. Реакционную смесь промывают деионизированной водой 5 раз и сушат над  $\text{MgSO}_4$ .

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.28 (с, 0H), 5.28 (м, 1H), 4.30 (дд,  $J = 11.9, 4.3$  Гц, 1H),  
25 4.15 (дд,  $J = 11.9, 5.9$  Гц, 1H), 3.19-2.86 (м, 5H), 2.32 (т,  $J = 7.5$  Гц, 3H), 2.18 (с, 1H), 1.74 (кв,  $J = 7.3, 6.4$  Гц, 2H), 1.63 (д,  $J = 7.5$  Гц, 3H), 1.63-1.40 (м, 9H), 1.26 (д,  $J = 5.9$  Гц, 9H), 0.89 (кв,  $J = 6.9$  Гц, 5H).

На второй стадии к полученному эпоксиду присоединяют фосфорную кислоту. В реакционную колбу добавляют 50 г эпоксилизованного подсолнечного масла (далее ЭПМ), 5 г воды (10% по массе ЭПМ) и 7 г трет-бутилового спирта. Смесь перемешивают  
30 при 60 °С в течение 30 мин. Затем фосфорную кислоту растворяют в 12 г трет-бутилового спирта и добавляют к смеси по каплям в течение 20 мин. После этого температуру повышают до 90 °С, и реакцию продолжают в течение 7 ч. В конце реакции к раствору добавляют этилацетат, и реакционную смесь промывают деионизированной водой 5  
35 раз для удаления непрореагировавшей фосфорной кислоты, сушат над  $\text{MgSO}_4$ . Затем после удаления растворителя получают продукт - фосфол (схема 1).

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.29 (с, 0H), 6.49 (с, 1H), 5.61 (с, 5H), 5.37-4.68 (м, 1H),  
40 4.24 (д,  $J = 15.5$  Гц, 1H), 4.01-3.28 (м, 1H), 2.64 (с, 2H), 2.33 (кв,  $J = 8.1$  Гц, 6H), 1.62 (с, 11H), 1.49 (с, 1H), 1.40 (с, 14H), 1.35-1.22 (м, 25H), 0.89 (д,  $J = 5.6$  Гц, 5H).  $^{31}\text{P}$  ЯМР (162 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 16.77 (с).

На третьей стадии получают целевой полиуретан. Изофорондиизоцианат (0.03 моль), фосфол (0.0008 моль), ПЭГ 400 (0.017 моль) и 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовую кислоту (0.011 моль) перемешивают в 30 мл ТГФ в трехгорлой колбе в течение 30 мин  
45 при 70 °С до получения гомогенной смеси (схема 2). Затем проводят полимеризацию при 85 °С в течение 2 ч. Через 2 ч в систему добавляют 0.001 моль этаноламина, и реакцию продолжают в течение 5 ч при 70 °С. По окончании полимеризации температуру реакционной смеси снижают до 25 °С, а затем добавляют триэтиламин (0.013 моль) для

нейтрализации раствора. Растворитель удаляют в вакууме.

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>), δ: 7.25-6.65 (м, 1H), 5.92-5.27 (м, 1H), 4.88 (ддд, J = 28.2, 4.3, 1.5 Гц, 0H), 3.86 (тд, J = 12.0, 11.2, 7.6 Гц, 3H), 3.46-3.36 (м, 2H), 3.34 (с, 24H), 3.34-3.19 (м, 4H), 2.69 (кв, J = 7.2 Гц, 1H), 2.54 (кв, J = 13.4, 10.9 Гц, 2H), 1.33 (дт, J = 26.4, 6.4 Гц, 1H), 1.29 (с, 2H), 1.25 (с, 1H), 1.06 (кв, J = 6.8, 6.0 Гц, 2H), 0.97-0.82 (м, 3H), 0.86-0.72 (м, 9H), 0.70 (с, 7H), 0.61 (дд, J = 11.2, 3.5 Гц, 1H), 0.55 (с, 6H). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>), δ: 177.93, 172.80, 161.62, 158.11, 103.73, 80.07, 72.80, 70.25, 69.36, 66.55, 66.21, 64.5, 63.58, 63.35, 61.34, 60.66, 54.75, 53.70, 47.10, 45.97, 45.65, 44.33, 42.56, 41.96, 36.45, 35.45, 34.36, 34.25, 33.90, 32.28, 31.96, 31.80, 30.45, 29.54, 29.22, 28.04, 27.94, 25.87, 25.58, 25.08, 24.90, 23.53, 23.45, 22.63, 22.59, 17.90, 17.78, 14.37, 9.68. <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>), δ: 12.92 (с).

Средняя молярная масса продукта реакции была измерена с помощью гель-проникающей хроматографии (GPC, Agilent 1100 series, США) и составила 4.3 кДа.

Пример 2. Исследование способности полиуретана общей формулы (I) (включая изомеры) ингибировать образование газовых гидратов.

Для изучения ингибирующих гидратообразование свойств были использованы сапфировые качающиеся ячейки RCS6 (PSL Systemtechnik GmbH, Германия). Шесть прозрачных ячеек (каждая объёмом 22 мл) с предельным давлением 20 МПа оснащены датчиками температуры (Pt100, ошибка измерения ±0.1 °С) и давления (0-25 МПа, точность 0.25% от полной шкалы). Движение шариков из нержавеющей стали внутри ячеек, в то время как ячейки качаются (±45° с частотой 10 мин<sup>-1</sup>), обеспечивает перемешивание раствора и возмущение границы раздела раствор – гидратообразующий газ. Они обеспечивают тепло- и массообмен, а также хорошую воспроизводимость температуры начала гидратообразования. Раствор (10 мл) помещали в каждую ячейку, затем ячейки термостатировали в ванне, продували три раза газом-гидратообразователем (10 бар) и заполняли метан-пропановой газовой смесью (95.7 / 4,3 мол.%) до 6 МПа при 22 °С. Насыщение системы газовой смесью осуществляли путём качания ячеек в течение 1 часа при 18.5 °С и 5.93 МПа (за пределами зоны устойчивости гидрата, вблизи линии трёхфазного равновесия газ – вода – гидрат). Затем систему охлаждали до минус 0.5 °С со скоростью 1 °С/ч так же при качании ячеек. Появление эффекта «памяти» в последующем цикле охлаждения предотвращали выдерживанием системы при 33 °С в течение 3 часов. По меньшей мере шесть измерений проводили для каждого образца для получения статистически значимого набора данных. Переохлаждение определяли на основании экспериментальных данных о равновесных условиях гидратообразования, которые согласуются с расчётными данными.

Как видно из Таблицы 1 на Фиг.1, в присутствии соединения общей формулы I (включая изомеры) в концентрациях 0.25% и 0.5% температура переохлаждения (ΔT) сравнима с таковой для известного коммерческого ингибитора PVCар и составляет около (10.6-12.0) °С для полиуретана против (10.5-12.8) °С для PVCар, причем области погрешностей перекрываются, что говорит об их одинаковой эффективности в данных концентрациях. В отсутствии ингибиторов температура переохлаждения составляет 5.2 °С.

Пример 3. Исследование способности полиуретана общей формулы (I) (включая изомеры) ингибировать коррозию.

Электрохимический комплекс, включающий потенциометр BASi EC Epsilon и установку для вольтамперометрии BASi C3 Cell Stand, был использован для исследования

потенциала разомкнутой цепи при 25 °С. Электрохимическая ячейка состояла из рабочего электрода, выполненного из образца углеродистой стали, с поверхностью 1 см<sup>2</sup>, платинового противоиэлектрода и хлоридсеребряного электрода в качестве электрода сравнения. Эксперимент проводили после выдерживания электрода в течение 1 часа в 2 М HCl в отсутствии и в присутствии ингибитора при различных концентрациях для достижения стабильного потенциала разомкнутой цепи. Кривые потенциодинамической поляризации и сопротивления линейной поляризации регистрировали путем удаления потенциала электрода на ± 0.25 В от рабочего потенциала коррозии при скорости сканирования 1.0 мВ/с.

Как видно из Таблицы 2 на Фиг.2, в присутствии соединения общей формулы I (включая изомеры) значение эффективности ингибирования коррозии сравнимо с коммерческим ингибитором (NALCO Product, США) в концентрациях 0.005% и составляет около 84.9% и 87% соответственно.

Таким образом, из описанного выше можно сделать вывод, что заявителем достигнуты поставленные задачи и заявленный технический результат, а именно – создан ингибитор гидратообразования и коррозии на основе полиуретанов, что в конечном итоге обеспечивает расширение линейки нефтепромысловых реагентов указанного назначения и снижения экономических затрат.

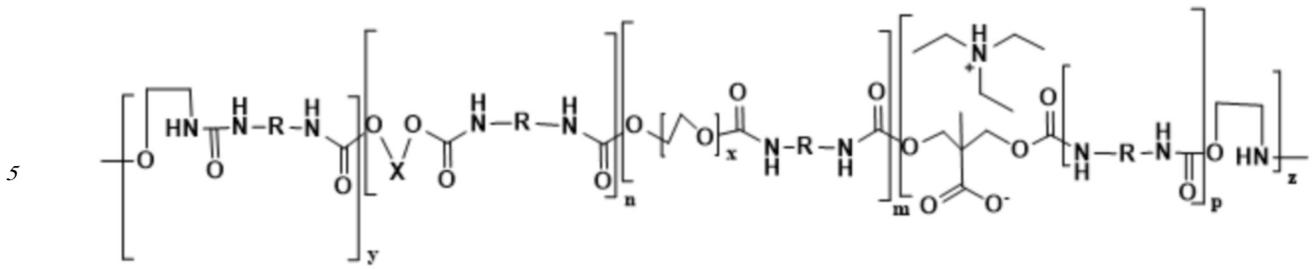
Заявленное техническое решение соответствует критерию «новизна», предъявляемому к изобретениям, так как из исследованного уровня техники не выявлены технические решения, обладающие заявленной совокупностью признаков, обеспечивающих достижение заявленного технического результата.

Заявленное техническое решение соответствует критерию «изобретательский уровень», предъявляемому к изобретениям, так как не является очевидным для специалиста в данной области науки и техники, так как обеспечивает возможность одновременной реализации двух задач – ингибирование гидратообразования и ингибирование коррозии. При этом заявленный ингибитор имеет высокие потребительские свойства и является высокоэффективным при использовании по назначению.

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

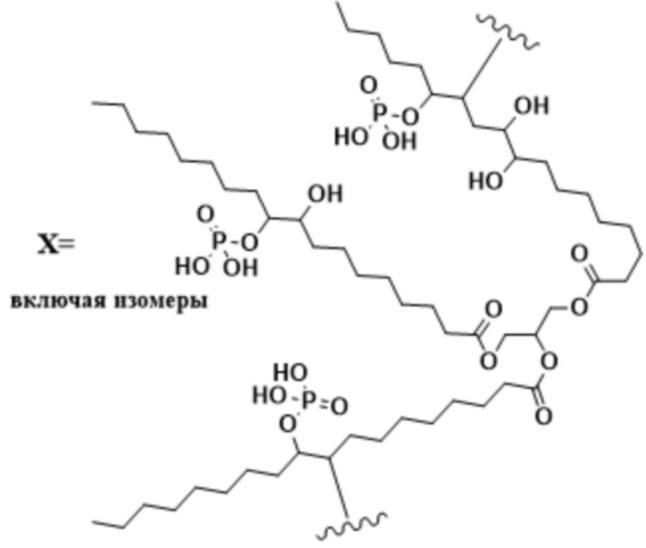
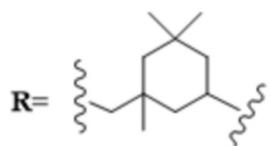
#### (57) Формула изобретения

Ингибитор гидратообразования и коррозии на основе полиуретана, содержащего фрагменты триглицеридов подсолнечного масла общей формулы I, включая изомеры:



10

15



20

**(I) включая изомеры**

25 где сумма n, m, x, y, z и p представляет собой число, достаточное для получения средней молекулярной массы 4.3 кДа.

30

35

40

45

Таблица 1

Результаты эксперимента по исследованию ингибирующих гидратообразование свойств

Образец	Концентрация (масс.%)	Температура переохлаждения ( $\Delta T$ , °C)
Вода	-	5.2±0.7
I	0.25	10.6±0.5
I	0.5	12.0±0.1
PVCap	0.25	10.5±0.3
PVCap	0.5	12.8±1.2

Фиг. 1

Таблица 2

Эффективность ингибирования коррозии заявленного ингибитора в 2 М НСl при 25 °С

Ингибитор	Концентрация (масс.%)	Эффективность ингибирования коррозии (IE%)
Вода	-	-
I	0.005	84.9
I	0.05	92.6
Коммерческий ингибитор (NALCO Product, США	0.005	87.0

Фиг. 2