



(12) PATENT

(19) NO

(11) 336116

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

C10L 1/198 (2006.01)

C10L 1/222 (2006.01)

C10L 3/06 (2006.01)

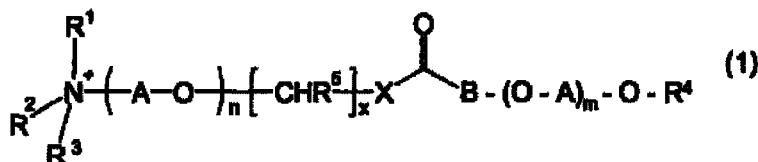
C10L 10/04 (2006.01)

C07C 7/20 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20040581	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2004.02.09	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2004.02.09	(30)	Prioritet	2003.02.24, DE, 10307730
(41)	Alm.tilgj	2004.08.25			
(45)	Meddelt	2015.05.18			
(73)	Innehaver	Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Brüningstrasse 50, DE-65929 FRANKFURT AM MAIN, Tyskland			
(72)	Oppfinner	Michael Feustel, Auf der Nonnenwiese 34, DE-55278 KÖNGERNHEIM, Tyskland			
		Uwe Dahlmann, Friedrich-Weinbrenner-Strasse 3, DE-69126 HEIDELBERG, Tyskland			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Forbindelser med virkning som korrosjons- og gasshydratinhibitorer samt anvendelse derav.			
(56)	Anførte publikasjoner	DE 19920152 C1 US 6152993 A			
(57)	Sammendrag				

Det er beskrevet anvendelse av forbindelser med formel (1)



hvor

R^1, R^2 uavhengig av hverandre betyr C_1 - til C_{22} -alkyl, C_2 - til C_{22} - alkenyl, C_6 - til C_{30} -aryl- eller C_7 - til C_{30} - alkylaryl,

R^3 betyr C_1 - til C_{22} - alkyl, C_2 - til C_{22} - alkenyl, C_6 - til C_{30} - aryl- eller C_7 - til C_{30} - alkylaryl, $-CHR^5-COO^-$ eller $-O^-$,

A betyr en C_2 - til C_4 -alkylengruppe,

B betyr en C_1 - til C_{10} - alkylengruppe,

X betyr O eller NR^7 ,

R^6, R^7 betyr uavhengig av hverandre hydrogen, C_1 - til C_{22} - alkyl, C_2 - til C_{22} - alkenyl, C_6 - til C_{30} - aryl- eller C_7 - til C_{30} - alkylaryl,

R^4 betyr C_1 - til C_{30} -alkyl-, C_2 - til C_{30} -alkenylrest, C_6 - til C_{30} -aryl eller C_7 - til C_{30} - alkylaryl,

R^5 betyr hydrogen, $-OH$ eller en C_1 - til C_4 -alkylrest

n, m betyr uavhengig av hverandre et tall fra 0 til 30,

x betyr et tall fra 1 til 6,

som korrosjons- og gasshydratinhibitorer, videre er forbindelsene med formel 1 beskrevet.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en forbindelse som kan anvendes som et additiv og anvendelse derav for korrosjonsinhibering og gasshydratinhibering på, og i, innretninger for utvinning og transport av hydrokarboner innenfor råoljeutvinning og- bearbeidelse.

- 5 I tekniske prosesser hvorved metaller kommer i kontakt med vann, eller også med olje-
vann-tofasesystemer, består faren for korrosjon. Den er spesielt utpreget når den
vandige fasen, som ved råoljeutvinning- og bearbeidelsesprosesser, er sterkt saltholdig
eller er sur ved oppløste sure gasser, som karbondioksid, henholdsvis hydrogensulfid.
Følgelig er utnyttelsen av en forekomst og bearbeidelsen av råolje uten spesielle
10 additiver for beskyttelse av den anvendte apparaturen, ikke mulig.

Egnede korrosjonsbeskyttelsesmidler for råoljeutvinning og- bearbeidelse har riktignok
lenge vært kjent, imidlertid er de på det nåværende tidspunkt ikke akseptable for
anvendelser innenfor offshore, av miljømessige grunner.

- 15 Som typiske korrosjonsbeskyttelsesmidler innenfor teknikkens stand, har amider,
amidoaminer, henholdsvis imidazoliner av fettsyrer og polyaminer, en ytterst god
oljeoppløselighet og er følgelig bare i lav konsentrasjon til stede i den korrosive
vannfasen på grunn av den dårlige fordelingslikevekten. Følgelig må disse produktene,
20 på tross av deres dårlige biologiske nedbrytbarhet, anvendes i høy dosering.

DE-A-199 30 683 beskriver tilsvarende amidoaminer/imidazoliner, som oppnås ved
omsetning av alkylpolyglykoleterkarboksylsyre med polyaminer, som på grunn av en
forbedret fordelingslikevekt kan anvendes i lavere konsentrasjoner.

- 25 Kvartære alkylammoniumforbindelser (kvats) utgjør alternative korrosjonsbeskyttelses-
midler innenfor teknikkens stand, som ved siden av de korrosjonsinhiberende
egenskapene også kan ha biostatistiske egenskaper. På tross av en forbedret
vannoppløselighet, viser kvats, for eksempel sammenlignet med imidazoliner, en
30 tydelig redusert filmholdbarhet og fører derfor likeledes bare i høy dosering til en
effektiv korrosjonsbeskyttelse. Den sterke algetoksisiteten og den reduserte biologiske
nedbrytbarheten begrenser anvendelsen av kvats stadig mer til økologisk ikke-sensible
anvendelsesområdet, for eksempel onshore.

- 35 EP-A-0 320 769 beskriver en fremgangsmåte for beskyttelse av metalloverflater mot
korrosjon under anvendelse av esterkvats, for hvilket det beskrives en god biologisk
nedbrytbarhet og en lav akvatoksisitet.

EP-A-0 320 769 beskriver likeledes kvarternerte fettsyreestere av oksalkylerte alkylamino-alkylenaminer og deres anvendelse som korrosjonsinhibitorer.

- 5 EP-B 0 212 265 beskriver kvartære polykondensater av alkoksylerte alkylaminer og dikarboksylsyrer og deres anvendelse som korrosjonsinhibitorer og spaltemiddel i råoljer.

- EP-B-0 446 616 beskriver amfolytter og betainer på basis av fettsyreamidoalkylaminer,
10 som under de gitte testbetingelsene oppviser en meget god korrosjonsbeskyttelse og en vesentlig redusert algetoksisitet.

- Gasshydrater er krystallinske inneslutningsforbindelser av gassmolekyler i vann, som dannes under bestemte temperatur- og trykkforhold (lave temperaturer og høyt trykk).
15 Herved danner vannmolekylene gitterstrukturer omkring de tilsvarende gassmolekylene. Den fra vannmolekylene dannede gitterstrukturen er termodynamisk instabil, og stabiliseres først ved innføringen av gjestemolekyler. Disse islignende forbindelsene kan avhengig av trykk- og gassammensetning også eksistere utover frysepunktet for vann (til over 25°C).

- 20 Innenfor råolje- og naturgassindustrien er spesielt de gasshydratene av stor betydning som dannes fra vann og naturgassbestanddelene metan, etan, propan, isobutan, n-butan, nitrogen, karbondioksid og hydrogensulfid. Spesielt innenfor den nåværende naturgassutvinningen utgjør eksistensen av disse gasshydratene et stort problem, spesielt når
25 våtgass eller flerfaseblandinger av vann, gass og alkanblandinger under høyt trykk utsettes for lave temperaturer. Her fører dannelsen av gasshydrater, på grunn av deres uoppløselighet og krystallinske struktur, til blokkering av forskjellige transportinnretninger, som rør, ventiler eller produksjonsinnretninger, hvori våtgass eller flerfaseblandinger transporteres over lengre strekninger ved lave temperaturer, slik
30 dette spesielt forekommer i kaldere regioner på jorden eller på havbunnen.

- Dessuten kan gasshydratdannelsen også ved boreprosessen for åpning av nye gass- eller råoljeforekomster føre til problemer ved tilsvarende trykk- og temperaturforhold, ved at gasshydrater dannes i borespylevæskene.

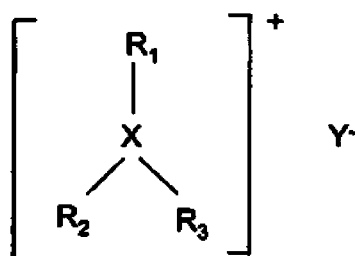
- 35 For å unngå slike problemer kan gasshydratdannelsen i gassrørledninger, ved transport av flerfaseblandinger eller i borespylevæsker undertrykkes ved anvendelse av store

mengder (mer enn 10 vekt-% på basis av vekten av vannfasen) av lavere alkoholer, som metanol, glykol eller dietylenglykol. Tilsatsen av disse additive bevirker at den termodynamiske grensen for gasshydratdannelse forskyves til lavere temperaturer og høyere trykk (termodynamisk inhibering). Ved anvendelse av disse termodynamiske inhibitorene forårsakes riktignok store sikkerhetsproblemer (flammepunkt og toksisitet for alkoholene), logistiske problemer (store lagringstanker, resirkulering av dette oppløsningsmidlet) og tilsvarende høye kostnader, spesielt innenfor offshoreutvinning.

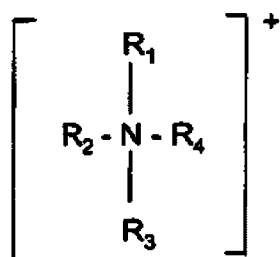
I dag forsøker man derfor å erstatte termodynamiske inhibitorer, ved at man ved temperatur- og trykkområder, hvorved gasshydrater kan dannes, tilsetter additiver i mengder < 2%, som enten tidsmessig forsinker gasshydratdannelsen (kinetiske inhibitorer) eller som holder gasshydratagglomeratene små og dermed pumpbare, slik at disse kan transporteres gjennom rørledningen (såkalte agglomerat-inhibitorer eller anti-agglomerater). De derved anvendte inhibitorene hindrer enten kimdannelsen og/eller veksten av gasshydratpartiklene, eller modifiserer hydratveksten på en slik måte at mindre hydratpartikler resulterer.

Som gasshydratinhibitorer er det innenfor patentlitteraturen, ved siden av de kjente termodynamiske inhibitorene, beskrevet et stort antall monomerer, som også polymere stoffklasser, som utgjør kinetiske inhibitorer eller agglomeratinhibitorer. Av spesiell betydning er herved polymerer med karbon-skjelett, som i sidegruppene inneholder så vel sykliske (pyrrolidon- eller kaprolaktamrester) som også asykliske amidstrukturer.

EP-B-0 736 130 beskriver en fremgangsmåte for inhibering av gasshydrater, som krever tilførsel av et stoff av formelen



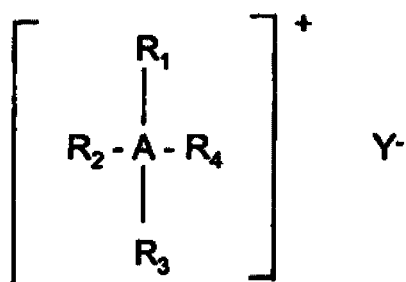
med $X = S, N - R_4$ eller $P - R_4$, R_1, R_2 og $R_3 =$ alkyl med minst 4 karbonatomer, $R_4 = H$ eller en organisk rest, og $Y =$ anion. Omfattet er også forbindelser med formelen



hvor R_4 kan være en hvilken som helst rest, restene R_1 til R_3 må imidlertid være alkylrester med minst 4 karbonatomer.

5

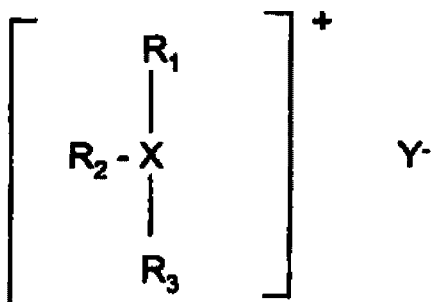
EP-B-0 824 631 beskriver en fremgangsmåte for inhibering av gasshydrater, som krever tilførsel av et stoff med formelen



10 hvor R_1, R_2 = rettkjedede/forgrenede alkylrester med 4 eller 5 karbonatomer, R_3, R_4 = organiske rester med minst 8 karbonatomer og A = nitrogen eller fosfor. Y^- er et anion. To av restene R_1 til R_4 må være rettkjedede eller forgrenede alkylrester med 4 eller 5 karbonatomer.

US-5 648 575 beskriver en fremgangsmåte for inhibering av gasshydrater.

15 Fremgangsmåten omfatter anvendelsen av en forbindelse med formelen



hvor R^1 , R^2 er rettkjedede eller forgrenede alkylgrupper med minst 4 karbonatomer, R^3 er en organisk rest med minst 4 atomer, X er svovel, NR^4 eller PR^4 , R^4 er hydrogen eller en organisk rest, og Y et anion. Dokumentet beskriver bare slike forbindelser som oppviser minst to alkylrester med minst 4 karbonatomer.

5

US-6 025 302 beskriver polyeteramin-ammoniumforbindelser som gasshydratinhibitorer, hvis ammoniumnitrogenatom ved siden av polyeteraminkjeden bærer 3 alkylsubstituenten.

- 10 WO-99/13197 beskriver ammoniumforbindelser som gasshydratinhibitorer, som har minst en med alkylkarboksylsyre forestret alkoksygruppe. Fordelene ved anvendelse av alkenylravsyrederivater er ikke beskrevet.

- 15 WO-01/09082 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av kvartære aminer som imidlertid ikke bærer noen alkoksygruppe, og deres anvendelse som gasshydratinhibitorer.

WO-00/078 706 beskriver kvartære ammoniumforbindelser som gasshydratinhibitorer, som imidlertid ikke bærer noen karbonylrester.

20

EP-B-914407 beskriver anvendelsen av trisubstituerte aminoksider som gasshydratinhibitorer.

- 25 DE-C-10114638 og DE-C-19920152 beskriver anvendelsen av modifiserte eterkarboksylsyreamider som gasshydratinhibitorer. Anvendelsen av kvarternerte eterkarboksylsyrederivater er ikke beskrevet.

- 30 Oppgaven ved foreliggende oppfinnelse er å finne nye forbindelser som virker som korrosjonsinhibitorer som ved konstant god eller forbedret korrosjonsbeskyttelse, ved siden av en optimalisert vannoppløslighet, gir en raskere filmdannelse og dermed forbedret filmopprettholdelse og også gir en forbedret biologisk nedbrytbarhet sammenlignet med korrosjonsinhibitorene ifølge teknikkens stand.

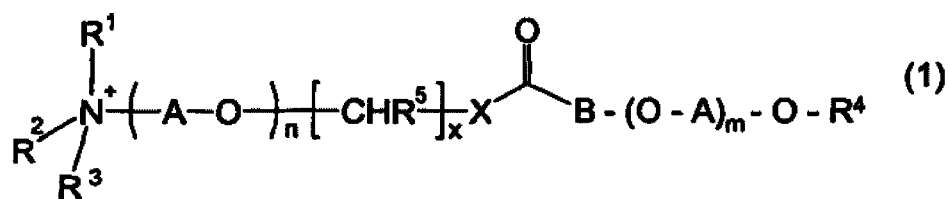
- 35 Forbindelsene ifølge oppfinnelsen anvendes som forbedrede additiver, som så vel som at de retarderer dannelsen av gasshydrater (kinetiske inhibitorer), samtidig som de også holder gasshydratagglomeratene små og pumpbare (anti-agglomerater), for derved å sikre et bredt anvendelsesspektrum med høyt virkningspotensiale. Videre skal derved

de i dag anvendte termodynamiske inhibitorer (metanol og glykol), som forårsaker betydelig sikkerhetsproblemer og logistikkproblemer, kunne erstattes.

Gasshydratinhibitorer ifølge teknikkens stand blir vanligvis samadditivert med korrosjonsinhibitorer, for å forebygge korrosjon på transport- og utvinningsinnretninger. På grunn av den ofte ikke umiddelbart gitte godtagbarheten av gasshydratinhibitorer og korrosjonsbeskyttelsesmidler ved formuleringen, oppstår det et ekstra problem for brukeren. En vesentlig fordel sammenlignet med teknikkens stand ville bestå dersom en samadditivering med korrosjonsinhibitorer ikke lenger var tvingende nødvendig.

Det er nå overraskende funnet at forbindelsene ifølge oppfinnelsen oppviser en utmerket virkning som korrosjonsinhibitorer og gasshydratinhibitorer, samt en forbedret filmholdbarhet og god biologisk nedbrytbarhet.

Gjenstand for oppfinnelsen er følgende forbindelser med formel (1)



hvor

i

R^1, R^2 uavhengig av hverandre betyr C_1 - til C_{22} - alkyl, C_2 - til C_{22} - alkenyl, C_6 - til C_{30} - aryl- eller C_7 - til C_{30} -alkylaryl,

R^3 betyr C_1 - til C_{22} - alkyl, C_2 - til C_{22} - alkenyl, C_6 - til C_{30} -aryl- eller C_7 - til C_{30} -alkylaryl, $-\text{CHR}^6\text{COO}^-$ eller $-\text{O}^-$,

A betyr en C_2 - til C_4 -alkylengruppe,

B betyr en C_1 - til C_{10} -alkylengruppe,

X betyr O eller NR^7

R^6, R^7 betyr uavhengig av hverandre hydrogen, C_1 - til C_{22} - alkyl, C_2 - til C_{22} - alkenyl, C_6 - til C_{30} -aryl- eller C_7 - til C_{30} -alkylaryl,

R^4 betyr en C_1 - til C_{50} -alkyl-, C_2 - til C_{50} -alkylrest, C_6 - til C_{50} -aryl eller C_7 - til C_{50} -alkylaryl,

R^5 betyr hydrogen, $-\text{OH}$ eller en C_1 - til C_4 -alkylrest,

n er et tall fra 1 til 30,

m er et tall fra 0 til 30

x betyr et tall fra 1 til 6.

En ytterligere gjenstand for oppfinnelsen er en anvendelse av forbindelser med formel (1) som omtalt ovenfor, som korrosjons- og gasshydratinhibitorer.

5

Forbindelsene ifølge oppfinnelsen kan anvendes i en fremgangsmåte for inhibering av gasshydrater, ved at et system av vann og hydrokarboner som viser tendens til dannelse av gasshydrater tilsettes minst en forbindelse med formel (1).

- 10 Korrosive systemer i forbindelse med foreliggende oppfinnelse er fortrinnsvis flytende/flytende, henholdsvis flytende/gassformige-flerfasesystemer, bestående av vann og hydrokarboner, som i fri og/eller oppløst form inneholder korrosive bestanddeler, som salter og syrer. De korrosive bestanddelene kan også være gassformige, som for eksempel hydrogensulfid og karbondioksid.

15

- Hydrokarboner i forbindelse med foreliggende oppfinnelse er organiske forbindelser, som er bestanddeler av råolje/naturgass og deres følgeprodukter. Hydrokarboner i forbindelse med foreliggende oppfinnelse er også lett flyktige hydrokarboner, som eksempelvis metan, etan, propan, butan. For formålene med foreliggende oppfinnelse
20 hører dertil også de ytterligere gassformige bestanddelene av råolje/naturgass, som for eksempel hydrogensulfid og karbondioksid.

- A kan være rettkjedet eller forgrenet og står fortrinnsvis for en etylen- eller propylengruppe, spesielt en etylengruppe. Ved de ved $(A-O)_n$ og $(O-A)_m$ betegnede
25 alkoksygruppene kan det også dreie seg om blandede alkoksygrupper.

B kan være rettkjedet eller forgrenet og står fortrinnsvis for en C_2 - til C_4 -alkylengruppe, spesielt for en etylen- eller propylengruppe.

- 30 R^1 og R^2 står fortrinnsvis uavhengig av hverandre for en alkyl- eller alkenylgruppe på 2 til 14 karbonatomer, spesielt for slike grupper med 3 til 8 karbonatomer og spesielt for butyl-grupper.

- R^3 står fortrinnsvis for en alkyl- eller alkenylgruppe med 1 til 12 karbonatomer, spesielt
35 med 1 til 4 karbonatomer.

R^4 står fortrinnsvis for en alkyl- eller alkenylgruppe med 4 til 30 karbonatomer, spesielt med 6 til 18 karbonatomer. Alkyl- eller alkenylgruppen kan være rettkjedet eller forgrenet, fortrinnsvis er den forgrenet.

- 5 R^5 , R^6 og R^7 står fortrinnsvis uavhengig av hverandre for hydrogen. I en ytterligere foretrukket utførelsesform står de samtidig for hydrogen.

n står fortrinnsvis for et tall mellom 1 og 10, spesielt foretrukket mellom 2 og 6.

- 10 m står uavhengig av n for et tall mellom 0 og 30, fortrinnsvis mellom 1 og 10, og spesielt foretrukket mellom 2 og 6.

x står fortrinnsvis for tallene 2 og 3.

- 15 Dersom R^3 står for C_1 - til C_{22} -alkyl, C_2 - til C_{22} -alkenyl henholdsvis C_6 - til C_{30} -alkylaryl, så er som motiver for forbindelsene med formel (1) alle anioner egnede som ikke påvirker oppløseligheten av forbindelsene med formel (1) i de organisk-vandige blandfasene. Slike motiver er eksempelvis metylsulfationer (metosulfat) eller halogenidioner.

20

Dersom R^3 står for rester $-\text{CHR}^5-\text{COO}^-$ henholdsvis $-\text{O}^-$, så er forbindelsene med formel (1) betainer, henholdsvis aminoksider, og har som indre salter (amfolytter) et intramolekylært motiver.

- 25 Forbindelsene ifølge oppfinnelsen kan anvendes alene eller i kombinasjon med andre kjente korrosjonsinhibitorer og/eller gasshydratinhibitorer. Generelt anvender man så mye av korrosjonsinhibitoren og/eller gasshydratinhibitoren ifølge oppfinnelsen at man under de gitte betingelsene oppnår en tilstrekkelig korrosjonsbeskyttelse og beskyttelse mot gasshydratdannelse.

30

Foretrukne anvendte konsentrasjoner av korrosjonsinhibitorene, relativt til de rene forbindelsene ifølge oppfinnelsen er 5 til 5000 ppm, fortrinnsvis 10 til 1000, spesielt 15 til 150 ppm.

- 35 Gasshydratinhibitorene anvendes generelt i mengder mellom 0,01 og 5 vekt-% av de rene forbindelsene ifølge oppfinnelsen, angitt på basis av den vandige fasen, fortrinnsvis mellom 0,05 og 2 vekt-%.

Spesielt egnet som korrosjonsinhibitorer og/eller gasshydratinhibitorer er også blandinger av forbindelsene ifølge oppfinnelsen med andre korrosjonsinhibitorer og/eller gasshydratinhibitorer som er kjente fra litteraturen.

5

Spesielt egnede som korrosjonsinhibitorer er blandinger av forbindelsene med formel (1), som amidoaminer og/eller imidazoliner av fettsyrer og polyaminer og deres salter, kvartære ammoniumsalter, oksetylerte/okspropylerte aminer, amfoglycinater og – propionater, betainer eller forbindelser beskrevet i DE-A-199 30 683.

10

Spesielt egnede som gasshydratinhibitorer er blandinger av forbindelser med formel (1) med en eller flere polymerer med et ved polymerisasjon oppnådd karbon-skjelett og amidbindinger i sidekjedene. Hertil hører spesielt polymerer, som polyvinylpyrrolidon, polyvinyl-kaprolaktam, polyisopropylakrylamid, polyakryloylpyrrolidin, kopolymerer av vinylpyrrolidon og vinylkaprolaktam, kopolymerer av vinylkaprolaktam og N-metyl-
15 N-vinylacetamid samt terpolymerer av vinylpyrrolidon, vinylkaprolaktam og ytterligere anioniske, kationiske og nøytrale komonomerer med vinyllisk dobbeltbinding, som 2-dimetylaminooetylmetakrylat, 1-olefiner, N-alkylakrylamider, N-vinylacetamid, akrylamid, natrium-2-akrylamido-2-metyl-1-propansulfonat (AMPS) eller akrylsyre.

20

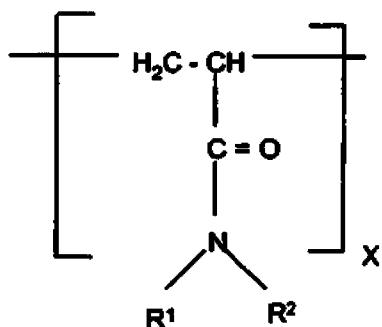
Videre er også blandinger med homo- og kopolymerer av N,N-dialkylakrylamider, som N-akryloylpyrrolidin, N-akryloylmorfolin og N-akryloylpiperidin eller N-alkylakrylamider som isopropylakrylamid, samt homo- og også kopolymerer av alkoksyalkyl-substituert (met)akrylsyreestere egnede. Likeledes er blandinger med alkylpolyglykosider, hydroksetylcellulose, karboksymetylcellulose samt andre ioniske eller

25

ikke-ioniske tensidmolekyler egnede.

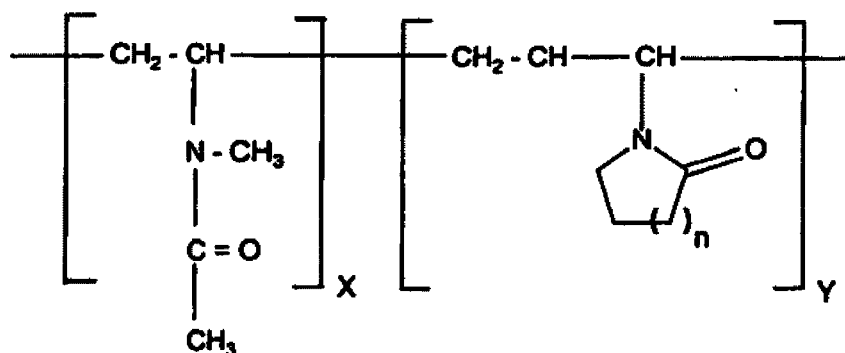
Fordelaktig kan forbindelsene ifølge oppfinnelsen anvendes i blanding med polymerer som er beskrevet i WO-A-96/08672. Det dreier seg ved disse polymerene om slike som oppviser strukturenheter av formelen

30



hvor R^1 står for en hydrokarbongruppe med 1 til 10 karbonatomer og 0 til 4 heteroatomer, valgt fra N, O og S, R^2 står for en hydrokarbongruppe av samme definisjon som R^1 , og X står for det gjennomsnittlige antallet av gjentakende enheter, hvor det sistnevnte er tilpasset slik at polymeren oppviser en molekylvekt på 1000 til 6 000 000. For anvendelsen i forbindelse med foreliggende oppfinnelse er polyisopropylakrylamider og polyakryloylpyrrolidiner spesielt godt egnede.

- 10 I en ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen anvendes gasshydratinhibitoren ifølge oppfinnelsen i blanding med polymerer, som er beskrevet i WO-A-96/41785. Dette dokumentet angir gasshydratinhibitorer omfattende strukturenheter



15

- hvor n er et tall fra 1 til 3, og x og y utgjør antallet gjentakende enheter, som er tilpasset slik at molekylvekten av polymeren ligger mellom 1000 og 6 000 000. For anvendelsen i forbindelse med foreliggende oppfinnelse er kopolymerer av N-vinylkaprolaktam og N-vinyl-N-metylacetamid eller vinylpyrrolidon spesielt godt egnede.
- 20

Forbindelsene ifølge oppfinnelsen kan fordelaktig anvendes i blanding med andre polymerer, som er beskrevet i WO-A-94/12761. Dokumentet beskriver additiver for

forebyggelse av dannelse av gasshydrater, som inneholder polymerer omfattende sykliske substituentter med 5 til 7 ringledd. For anvendelsen i forbindelse med foreliggende oppfinnelse er spesielt polyvinylkaprolaktam, polyvinylpyrrolidon og hydroksyetylcellulose egnede.

5

Spesielt egnede er også blandinger av polymerene ifølge oppfinnelsen med gasshydratinhibitorer på maleinsyreanhydridbasis, som beskrevet i WO-A-97/6506, spesielt med mono- og/eller diaminer omsatte maleinsyreanhydridkopolymerer. Herunder er spesielt modifiserte vinylacetat-maleinsyreanhydrid-kopolymerer spesielt foretrukne.

10

I en ytterligere variant anvendes forbindelsene ifølge oppfinnelsen i blanding med andre polymerer som er beskrevet i DE-C-10059 816. Dokumentet beskriver additiver for forebyggelse av dannelsen av gasshydrater som inneholder polymerer, omfattende homo- som også kopolymerer, som inneholder alkoksyalkylsubstituerte (met)akrylsyreestere.

15

Dersom det anvendes blandinger, så utgjør konsentrasjonsforholdene mellom forbindelsene ifølge oppfinnelsen og de tilblandede komponentene 90:10 til 10:90 vektprosent, fortrinnsvis anvendes blandinger i forholdene 75:25 til 25:75, og spesielt på 60:40 til 40:60.

20

Forbindelsene kan, på samme måte som deres blandinger med andre gasshydratinhibitorer, tilsettes ved råolje- og naturgassutvinning eller tilberedning av borespylinger ved hjelp av vanlig utrustning som injeksjonspumper og lignende, til flerfaseblandingen som er utsatt for hydratdannelse, på grunn av den gode løseligheten av polymerene ifølge oppfinnelsen sikres en rask og jevn fordeling av inhibitoren i vannfasen, henholdsvis kondensatfasen, som viser tendens til hydratdannelse.

25

Forbindelsene ifølge oppfinnelsen kan følgelig fremstilles ved at man omsetter alkoksylerte alkylaminer, alkylaminoalkylenaminer eller også alkylaminoalkyleteraminer med eterkarboksylsyrederivater til de tilsvarende eterkarboksylsyreesterne henholdsvis eterkarboksylsyreamidene. Deretter kvarterneres med egnede alkyleringsmidler.

30

Fremstillingen av alkoksylerte alkylaminer, alkylaminoalkylenaminer eller også alkylaminoalkyleteraminer er beskrevet innen teknikkens stand.

35

Basis for de anvendte alkoksylerte alkylaminene er dialkylaminer med C₁- til C₂₂-alkylrester eller C₂- til C₂₂- alkenylrester, fortrinnsvis C₃- til C₈-dialkylaminer. Egnede dialkylaminer er eksempelvis di-n-butylamin, diisobutylamin, dipentylamin,
 5 diheksylamin, dioktylamin, disyklopentylamin, disykloheksylamin, difenylamin, dibenzylamin.

Alkylaminene omsettes generelt med etylenoksid, propylenoksid, butylenoksid eller blandinger av forskjellige slike alkyleneoksider, hvorved etylenoksid eller blandinger av
 10 etylenoksid og propylenoksid er foretrukket. På basis av alkylaminene tilføres 1-30 mol alkyleneoksid, fortrinnsvis 1-10 mol, spesielt foretrukket 2-6 mol.

Alkoksyleringen foregår i stoff, men kan imidlertid også gjennomføres i oppløsning. Egnede oppløsningsmidler for alkoksyleringen er inerte etere som dioksan,
 15 tetrahydrofuran, glym, diglym og MPEG'er.

Generelt gjennomføres alkoksyleringen i første reaksjonstrinn ukatalysert inntil > 95 vekt-% tilført tert-nitrogen. Høyere alkoksylering foregår etter tilsats av basiske forbindelser som katalysatorer. Som basiske forbindelser kan det anvendes jordalkali/-
 20 alkalimetallhydroksider eller – alkoholater (natriummetylat, natriumetylat, kalium-tert-butylat), foretrukket er imidlertid alkalimetallhydroksider, spesielt natriumhydroksid eller kaliumhydroksid.

Basis for de anvendte alkylaminoalkylenaminene er i det vesentlige dialkylamino-alkylenaminer med C₁- til C₂₂- alkylrester eller C₂- alkenylrester, fortrinnsvis tertiære C₁- til C₈- dialkylamino-alkylenaminer. Spesielt egnede er eksempelvis N,N-dibutylaminopropylamin, N,N-dietylaminopropylamin, N,N-dimetyl-amino-propylamin, N,N-dimetylaminopropylamin, N,N-dimetylaminobutylamin, N,N-dimetylaminohexylamin, N,N-dimetylaminodecylamin, N,N-dibutylaminoetylamin og N,N-dimetylaminopropylamin.
 30 dimetylaminopropylamin.

De tilgrunnliggende eterkarboksylsyrene kan fremstilles på kjent måte enten ved omsetning av den enestående –CH₂OH-funksjonen av en med alkyleneoksid blandet C₁-C₅₀ alkohol eller alkylfenol til karboksylsyre ved alkylering med kloreddiksyre-derivater ved Williamson eter-syntese eller ved oksidasjon.
 35

Egnede basisalkoholer er spesielt foretrukket C4-C30 fettalkoholer, som butanol, isobutanol, pentanol, heksanol, n-oktanol, dodekanol, tetradekanol, heksadekanol, oktadekanol og fettalkoholfraksjoner av naturlig eller syntetisk opphav som oleylalkohol, stearylalkohol, behenylalkohol og oksoalkoholer av forskjellig kjedelengde.

- 5 Egnede er likeledes forgrenede alkoholer som 2-etylheksanol, isononylalkohol, isodekanol, isotridekanol, isooktadekanol eller guerbet-alkoholer samt alkylfenoler med en C1-C12-alkylrest, som nonylfenol.

- Disse alkoholene omsettes med alkyleneoksider som etylenoksid, propylenoksid eller
10 butylenoksid eller blandinger derav til tilsvarende glykoletere, spesielt foretrukket er etylenoksid. Produktene omsettes fortrinnsvis med 1-30 mol alkyleneoksid, fortrinnsvis 1-10 mol etylenoksid.

- Eterkarboksylsyren fremstilles fra disse alkylenglykolmonoalkyleterne ved oksidasjon
15 med luftoksygen under nærvær av katalysatorer eller ved oksidasjon med hypokloritt eller kloritt, med eller uten katalysatorer.

- Spesielt foretrukket er imidlertid alkyleringen av glykoleteren med kloreddiksyre-derivater, fortrinnsvis med natriumkloracetat og natronlut i henhold til Williamson-
20 metoden. Den frie karboksylsyren oppnås fra den alkaliske alkyleringsblandingen ved surgjøring med mineralsyre (salt-, svovelsyre) og oppvarming over mattingspunktet og fraskillelse av den organiske fasen. Eterkarboksylsyrene omsettes generelt med de alkoksylerte alkylaminene, alkylaminoalkylenaminene, henholdsvis alkylaminoalkyl-eteraminene, ved 60 - 240°C, fortrinnsvis ved 120 - 200°C, på en slik måte at det
25 eventuelt avhengig av anvendt eterkarboksylsyrederivat under eliminering av reaksjonsvann eller av alkohol, foregår en fullstendig kondensasjon til tilsvarende eterkarboksylsyreeter, henholdsvis eterkarboksylsyreamid. Omsetningsgraden kan følges ved bestemmelse av syretallet, forsåpningstallet og/eller ved bestemmelse av base-og/eller amidnitrogenet.

30

- Omsetningen foregår i stoff, men kan imidlertid også gjennomføres i oppløsning. Anvendelsen av oppløsningsmidler er spesielt påkrevet når det tilstrebes høyere omsetninger og lave syretall av de resulterende omsetningsproduktene. Egnede oppløsningsmidler for fremstillingen er organiske forbindelser ved hjelp av hvilke
35 reaksjonsvannet fjernes azeotropisk. Spesielt kan det anvendes aromatiske oppløsningsmidler eller oppløsningsmiddelblandinger, eller alkoholer. Spesielt

foretrukket er 2-etylheksanol. Reaksjonsgjennomføringen foregår så ved kokepunktet for azeotropen.

Ifølge teknikkens stand kan forestringene, henholdsvis amideringene, akselereres ved
 5 tilsats av egnede sure katalysatorer med en pK_a -verdi på mindre enn eller lik 5, som for eksempel mineralsyrer eller sulfonsyrer. Spesielt foretrukket er alkylstannansyrer.

For fremstillingen av forbindelsene ifølge oppfinnelsen kvarterneres tilsvarende i
 etterfølgende reaksjonstrinn alkylamino-alkyl/alkoksy-esteren, henholdsvis alkylamino-
 10 alkyl/alkoksy-amider. Kvarterneringen kan foregå ved hjelp av tilsvarende
 alkyleringsmidler ved 50 til 150°C. Egnede alkyleringsmidler utgjør alkylhalogenider
 og alkylsulfater, fortrinnsvis metylklorid, metyljodid, butylbromid og dimetylsulfat.

For fremstillingen av betainene ifølge oppfinnelsen omsettes med en halogenkarboksyl-
 15 syre og en base, fortrinnsvis kloreddiksyre og natriumhydroksid. Dette kan skje ved at
 man fremlegger alkylaminoamidene med 50 til 125 mol-% halogenkarboksylsyre ved
 40°C og omsetter ved 40 til 100°C ved engangs eller porsjonert tilsats av basen og den
 til 125 mol-% gjenværende restmengden av halogenkarboksylsyre.

20 Som basiske forbindelser kan det anvendes jordalkali-/alkalimetallhydroksider eller –
 alkoholater (natriummetylat, natriumetylat, kalium-tert.-butylat) foretrukket er
 imidlertid alkalimetallhydroksider, spesielt natriumhydroksid eller kaliumhydroksid,
 spesielt deres vandige oppløsninger.

25 Fremstillingen av aminoksidene ifølge oppfinnelsen foregår ved kjent fremgangsmåte
 ifølge teknikkens stand, fortrinnsvis ved oksidasjon av den tilsvarende tertiære
 amingruppen med peroksider eller persyrer, fortrinnsvis med hydrogenperoksid.

Omsetningene til de kvarternere alkylamino-alkyl/alkoksy-esterne, henholdsvis
 30 alkylamino-alkyl/alkoksy-amidene foregår i stoff, men kan imidlertid også fordelaktig
 gjennomføres i oppløsning. Egnede oppløsningsmidler for fremstillingen av kvats,
 betainer og aminoksider er inerte alkoholer som isopropanol, 2-etylheksanol eller inerte
 etere som tetrahydrofuran, glym, diglym og MPEG'er.

35 Avhengig av de gitte kravene kan det anvendte oppløsningsmidlet forbli i produktet
 ifølge oppfinnelsen eller må fjernes destillativt.

Eksempler:

- a) Generell fremgangsmåte for fremstilling av eterkarboksylsyre-N,N-dialkylamino-alkylestere

5

I en røreapparat med tilbakeløpskjøler ble det anbrakt 0,3 mol av den tilsvarende eterkarboksylsyren (i henhold til forsåpningstall) under nitrogenspyling og det ble oppvarmet til 60°C. Det ble deretter tilsatt 0,3 mol av den tilsvarende N,N-dialkylaminoetanolen og 0,5 vekt-% butylstannansyre. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 120°C hvorved første kondensasjonsvann gikk over. Reaksjonstemperaturen ble så kontinuerlig forhøyet i løpet av 15 timer til 180°C, inntil intet reaksjonsvann lenger kondenserte og et syretall < 10 mg KOH/g var oppnådd. Deretter ble reaksjonsproduktet klargjort over en trykkfilterpresse med Seitz T 2600.

- 15 Eksempel 1 (Oleyl+5 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-etyler) Fra 203,9 g oleyl+5 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 82,6 mg KOH/g) og 52,0 g dibutylaminoetanol (DBAE, OHZ (OH-tall) = 323,8 mg KOH/g) ble det oppnådd 230 g oleyl+5EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-etyler med SZ (syretall) = 3,5 mg KOH/g, VZ (forsåpningstall) = 75,3 mg KOH/g og bas.-N = 1,64%.

20

- Eksempel 2 (Oleyl+8 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-etyler) Fra 235,0 g oleyl+8 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 71,4 mg KOH/g) og 52,0 g dibutylaminoetanol (DBAE, OHZ (OH-tall) = 323,8 mg KOH/g) ble det oppnådd ca. 235 g oleyl+8 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-etyler med SZ (syretall) = 4,3 mg KOH/g, VZ (forsåpningstall) = 67,7 mg KOH/g og bas.-N = 1,40%.

25

- Eksempel 3 (Lauryl+3 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-etyler) Fra 161,5 g lauryl+3 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 104,2 mg KOH/g) og 52,0 g dibutylaminoetanol (DBAE, OHZ (OH-tall) = 323,8 mg KOH/g) ble det oppnådd ca. 190 g (lauryl+3 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-etyler med SZ (syretall) = 4,4 mg KOH/g, VZ (forsåpningstall) = 98,7 mg KOH/g og bas.-N = 1,91%.

30

- Eksempel 4 (2-etylheksyl+5 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-etyler) Fra 188,5 g 2-etylheksyl+5 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 89,3 mg KOH/g) og 52,0 g dibutylaminoetanol (DBAE, OHZ (OH-tall) = 323,8 mg KOH/g) ble det oppnådd ca. 215 g

35

2-etylheksyl+5 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-etyler med SZ (syretall) = 6,5 mg KOH/g, VZ (forsåpningstall) = 93,9 mg KOH/g og bas.-N = 1,80%.

Eksempel 5 (2-etylheksyl+3 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-etyler)

5 Fra 142,2 g 2-etylheksyl+3 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 118,4 mg KOH/g) og 52,0 g dibutylaminoetanol (DBAE, OHZ (OH-tall)= 323,8 mg KOH/g) ble det oppnådd ca. 175 g

2-etylheksyl+3 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-etyler med SZ (syretall) = 1,4 mg KOH/g, VZ (forsåpningstall) = 104,0 mg KOH/g og bas.-N = 2,21%.

10

Eksempel 6 (C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-etyler)

Fra 220,1 g C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 76,5 mg KOH/g) og 52,0 g dibutylaminoetanol (DBAE, OHZ (OH-tall) = 323,8 mg KOH/g)

15 ble det oppnådd ca. 245 g C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-etyler med SZ (syretall) = 6,2 mg KOH/g, VZ (forsåpningstall) = 78,3 mg KOH/g og bas.-N = 1,43%.

b) Generell fremgangsmåte for fremstilling av eterkarboksylsyre-N,N-dialkylamino-alkoksyester

20

I en røreapparat med tilbakeløpskjøler ble det anbrakt 0,3 mol av den tilsvarende eterkarboksylsyren (i henhold til forsåpningstall) under nitrogenspyling og det ble oppvarmet til 60°C. Deretter ble det tilsatt 0,3 mol av den tilsvarende N,N-dialkylaminopolyglykolen og 0,5 vekt-% butylstannansyre. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 120°C, hvorved første kondensasjonsvann gikk over.

25

Reaksjonstemperaturen ble så i løpet av 15 timer kontinuerlig forhøyet til 180°C inntil intet reaksjons-vann lenger kondenserte og et syretall < 10 mg KOH/g var oppnådd. Deretter ble reaksjonsproduktet klargjort over en trykkfilterpresse med Seitz T 2600.

30

Eksempel 7 (Oleyl+2 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-tri(etoksy)etyler)

Fra 163,3 g Oleyl+2 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 103,1 mg KOH/g) og 72,9 g dibutylamin+3,7 EO (OHZ (OH-tall) = 230,9 mg KOH/g) ble det oppnådd ca.

35 215 g Oleyl+2 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-tri(etoksy)etyler med SZ (syretall) = 5,1 mg KOH/g, VZ (forsåpningstall) = 80,3 mg KOH/g og bas.-N = 154%.

Eksempel 8 (Lauryl+3 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-tri(etoksy)etylester)

Fra 161,5 g lauryl+3 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 104,2 mg KOH/g) og 72,9 g dibutylamin+3,7 EO (OHZ (OH-tall) = 230,9 mg KOH/g) ble det oppnådd ca. 205 g lauryl+3 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-tri(etoksy)etylester med SZ (syretall) = 6,0 mg KOH/g, VZ (forsåpningstall) = 81,4 mg KOH/g og bas.-N = 1,66%.

Eksempel 9 (2-etylheksyl+3 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-tri(etoksy)etylester)

Fra 142,2 g 2-etylheksyl+3 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 118,4 mg KOH/g) og 72,9 g dibutylamin+3,7 EO (OHZ (OH-tall) = 230,9 mg KOH/g) ble det oppnådd ca. 195 g 2-etylheksyl+3 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-tri(etoksy)etylester med SZ (syretall) = 4,7 mg KOH/g, VZ (forsåpningstall) = 87,6 mg KOH/g og bas.-N = 1,85%.

Eksempel 10 (C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-tri(etoksy)etylglykolester)

Fra 220,1 g C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 76,5 mg KOH/g) og 72,9 g dibutylamin+3,7 EO (OHZ (OH-tall) = 230,9 mg KOH/g) ble det oppnådd ca. 265 g C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-tri(etoksy)etylglykolester med SZ (syretall) = 8,5 mg KOH/g, VZ (forsåpningstall) = 57,4 mg KOH/g og bas.-N = 1,33%.

c) Generell fremgangsmåte for fremstilling av eterkarboksylsyre-N,N-dialkylamino-alkylamider

I en røreapparat med tilbakesløpskjøler anbringes 0,3 mol av den tilsvarende eterkarboksylsyren (i henhold til forsåpningstall) under nitrogenspyling og det oppvarmes til 60°C. Deretter ble det tilsatt 0,3 mol av den tilsvarende N,N-dialkylaminoalkylaminet og reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 120°C, hvorved første kondensasjonsvann gikk over. Reaksjonstemperaturen ble så kontinuerlig, i løpet av 5 timer, forhøyet til 200°C, inntil intet reaksjonsvann kondenserte og et syretall mindre enn 10 mg KOH/g var oppnådd. Deretter ble reaksjonsproduktet klargjort over en trykkfilterpresse med Seitz T 2600.

Eksempel 11 (Oleyl+5 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dimetylamino-N-propylamid)

Fra 203,9 g oleyl+5 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 82,6 mg KOH/g) og 30,7 g dimetylamino-propylamin (DMAPA) ble det oppnådd ca. 200 g oleyl+5 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dimetylamino-N-propylamid med SZ (syretall) = 6,4 mg KOH/g, amid-B = 1,88% og bas.-N = 1,82%.

5

Eksempel 12 (Lauryl+3 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dimetylamino-N-propylamid)
 Fra 161,5 g lauryl+3 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 104,2 mg KOH/g) og 30,7 g dimetylamino-propylamin (DMAPA) ble det oppnådd ca. 180 g lauryl+3 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dimetylamino-N-propylamid med SZ (syretall) = 6,9 mg
 10 KOH/g, amid-N = 2,14% og bas.-N = 2,06%.

Eksempel 13 (C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dimetylamino-N-propylamid)

15 Fra 220,1 g C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 76,5 mg KOH/g) og 30,7 g dimetylamino-propylamin (DMAPA) ble det oppnådd ca. 275 g C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dimetylamino-N-propylamid med SZ (syretall) = 5,1 mg KOH/g, amid-N = 1,51% og bas.-N = 1,51%.

Eksempel 14 (C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-propylamid)

20 Fra 220,1 g C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 76,5 mg KOH/g) og 55,9 g dibutylamino-propylamin (DBAPA) ble det oppnådd 255 g C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-propylamid med SZ (syretall) = 3,8 mg KOH/g, amid-N = 1,42% og bas.-N = 1,39%.

25

Eksempel 15 (2-etylheksyl+3 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-propylamino-N-propylamid)

30 Fra 142,2 g 2-etylheksyl+3 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 118,4 mg KOH/g) og 55,9 g dibutylamino-propylamin (DBAPA) ble det oppnådd ca. 175 g 2-etylheksyl+3 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-propylamino-N-propylamid med SZ (syretall) = 5,7 mg KOH/g, amid-N = 2,00% og bas.-N = 1,96%.

Eksempel 16 (C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-etylamid)

35 Fra 220,1 g C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre (VZ (forsåpningstall) = 76,5 mg KOH/g) og

51,7 g dibutylaminoetylamin (DBAEA) ble det oppnådd ca. 255 g C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-etylamid med SZ (syretall)= 5,4 g KOH/g, amid-N = 1,42% og bas.-N = 1,45%.

5 d) Generell fremgangsmåte for kvarternering med dimetylsulfat

I en røreapparat ble det anbrakt 0,2 mol (i henhold til bas.-N) av det tilsvarende tertiære aminet under nitrogenspyling og oppvarmet til 60°C. Dertil ble det tildryppet 0,19 mol dimetylsulfat på en slik måte at reaksjonstemperaturen ikke oversteg 80-90°C.
10 Reaksjonsblandingen ble deretter etteromrørt i 3 timer ved 90°C. Ved denne fremgangsmåten ble forbindelsene, beskrevet ved eksemplene 1 til 16, kvarternisert (eksempler 17 til 32, som angitt i tabell 1 til 4).

e) Generell fremgangsmåte for fremstilling av betainer

15

I en røreapparat ble det anbrakt 0,2 mol (i henhold til bas.-N) av det tilsvarende tertiære aminet under nitrogenspyling og oppløst i 10 vekt-% isopropanol (på basis av samlet mengde) ved 60°C under kontinuerlig omrøring. Deretter ble 0,25 mol monokloreddiksyre tilsatt i en porsjon og utrørt homogent. Deretter ble det til denne
20 reaksjonsblandingen i 4 porsjoner latt tilløpe 0,27 mol av en vandig NaOH-oppløsning (21,6% av en 50%’s oppløsning). Tilsatsen foregikk slik at innertemperaturen ikke oversteg 60 - 65°C (eventuelt var avkjøling påkrevet). Etter hver tilsats ble det etterreagert i 30 minutter, til avslutning 3 timer ved 80°C. Deretter ble den utfelte NaCl-resten fraskilt over Seitz T 5500 ved hjelp av en trykkfilterpresse.

25

Eksempel 33 (Oleyl+5 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-propylammonium-N-metylkarboksy-betain)

Fra 153,8 g oleyl+5 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-propylamid (bas.-N = 1,82%) og 23,6 g monokloreddiksyre (MCAA) ble det oppnådd ca. 150 g oleyl+5 EO-
30 eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-propylammonium-N-metylkarboksy-betain (WS-innhold ca. 83%, ca. 7% vann, ca. 10% isopropanol).

Eksempel 34 (C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dimetylamino-N-propylammonium-N-metylkarboksy-betain)

35 Fra 185,4 g C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dimetylamino-N-propylamid (bas.-N = 1,51%) og 23,6 g monokloreddiksyre (MCAA) ble det oppnådd ca. 195 g C_{14/15}-oksoalkohol+7 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dimetylamino-N-

propylammonium-N-metylkarboksylbetain (WS-innhold ca. 84%, ca. 6% vann, ca. 10% isopropanol).

Eksempel 35 (Lauryl+3 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-propylammonium-N-metylkarboksylbetain)

Fra 135,9 g lauryl+3 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-propylamid (bas.-N = 2,06%) og 23,6 g monoklorediksyre (MCAA) ble det oppnådd ca. 130 g lauryl+3 EO-eterkarboksylsyre-N,N-dibutylamino-N-propylammonium-N-metylkarboksylbetain (WS-innhold ca. 82%, ca. 8% vann, ca. 10% isopropanol).

Eksempel 36

Polyvinylkaprolaktam med molekylvekt 5000 g/mol blandes i forhold 1:1 med den ved eksempel 25 beskrevne kvat fra eksempel 9 og innstilles i butyldiglykol.

Eksempel 37

Polyvinylkaprolaktam med molekylvekt 5000 g/mol blandes i forhold 1:1 med den ved eksempel 31 beskrevne kvat fra eksempel 15 og innstilles i butyldiglykol.

Virksomhet av forbindelsene ifølge oppfinnelsen som korrosjonsinhibitorer.

Forbindelsene ifølge oppfinnelsen ble undersøkt som korrosjonsinhibitorer i Shell-Wheel-test. Stykker av C-stål (DIN 1.1203 med 15 cm² overflate) ble neddykket i en saltvanns/petroleums-blanding (9:1,5% NaCl-oppløsning innstilt med eddiksyre til pH 3,5) og ved en omløpshastighet på 40 opm ved 70°C utsatt for dette mediet i 24 timer.

Doseringen av inhibitoren utgjorde 50 ppm av en 40 % oppløsning av inhibitoren. Beskyttelsesverdiene ble beregnet fra massereduksjonen av stykket, på basis av en blindverdi.

I de følgende tabellene betegner "sammenligning 1" et handelsvanlig restamin – kvat på basis av dikokosalkyldimetylammoniumklorid og "sammenligning 2" et handelsvanlig soyafettsyreamidopropyl-N,N-dimetylammonium-karboksymetylbetain beskrevet i EP-B-0 446 616 (korrosjonsinhibitorer ifølge teknikkens stand).

Tabell 1: (SHELL-Wheel-Test)

Eksempel	Korrosjonsinhibitor	Beskyttelses-%
Sammenligning 1	Standard-kvat	36,0
Sammenligning 2	Standard-betain	75,4
17	Kvat fra eksempel 1	91,2
18	Kvat fra eksempel 2	93,2
19	Kvat fra eksempel 3	92,8
22	Kvat fra eksempel 6	84,1
23	Kvat fra eksempel 7	93,7
24	Kvat fra eksempel 8	93,3
26	Kvat fra eksempel 10	88,5
27	Kvat fra eksempel 11	78,6
28	Kvat fra eksempel 12	70,5
29	Kvat fra eksempel 13	73,6
30	Kvat fra eksempel 14	94,2
32	Kvat fra eksempel 16	92,9
33	Kvat fra eksempel 11	70,7
34	Kvat fra eksempel 12	71,9
35	Kvat fra eksempel 13	75,9

Produktene ble dessuten undersøkt i LPR-test (testbetingelser analogt ASTM D 2776)

5 Tabell 2: (LPR-test)

Eksempel	Korrosjonsinhibitor	Beskyttelse etter [%]		
		10 min.	30 min.	60 min.
Sammenligning 1	Standard-kvat	53,9	61,2	73,7
Sammenligning 2	Standard-betain	45,9	59,2	64,3
17	Kvat fra eksempel 1	76,4	85,8	90,2
18	Kvat fra eksempel 2	69,6	77,0	81,4
19	Kvat fra eksempel 3	85,4	91,5	93,1
22	Kvat fra eksempel 6	82,3	88,1	89,5
23	Kvat fra eksempel 7	86,8	92,7	94,1
26	Kvat fra eksempel 10	78,0	86,9	91,3
33	Kvat fra eksempel 11	75,6	80,3	88,2
35	Kvat fra eksempel 13	74,4	80,2	84,3

Som det fremgår fra forsøksresultatene ovenfor, oppviser forbindelsene ifølge oppfinnelsen meget gode korrosjonsbeskyttelsesegenskaper ved lav dosering og overgår i det vesentlige virksomheten av inhibitorerne ifølge teknikkens stand. Forbindelsene har, på grunn av deres ester- henholdsvis aminstruktur, en bedre biologisk nedbrytbarhet og kan anvendes i en lavere doseringsrate.

Virksomhet av forbindelsene ifølge oppfinnelsen som gasshydratinhibitorer.

- 10 For undersøkelse av den inhiberende virkningen av forbindelsene ifølge oppfinnelsen, ble det benyttet en stål- røreautoklav med temperaturstyring, trykk- og dreiemomentopptaker med 450 ml indre volum. For undersøkelser vedrørende kinetisk inhibering, ble autoklaven fylt med destillert vann og gass i volumforhold 20:80, for undersøkelser vedrørende agglomeratinhibering ble det i tillegg tilsatt kondensat.
- 15 Deretter ble det ved forskjellige trykk presset på naturgass.

- Med utgangspunkt fra en begynnelsestemperatur på 17,5°C, ble det i løpet av 2 timer avkjølt til 2°C, deretter omrørt i 18 timer ved 2°C, og i løpet av 2 timer igjen oppvarmet til 17,5°C. Derved observeres først en trykkreduksjon i henhold til den termiske kompresjonen av gassen. Dersom det under underkjølingstiden opptrer dannelse av gasshydratkin, så reduseres det målte trykket, hvorved det observeres en økning av det målte dreiemomentet og en lett økning av temperaturen. Ytterligere vekst og tiltagende agglomerering av hydratkinene fører uten inhibitor raskt til en ytterligere økning av dreiemomentet. Ved oppvarming av blandingen dekomponerer gasshydratene slik at man oppnår starttilstanden for forsøksrekken.

- Som mål for den inhiberende virkningen av forbindelsene ifølge oppfinnelsen, anvendes tiden fra oppnåelse av minimaltemperaturen på 2°C inntil det første gassopptaket (T_{ind}), henholdsvis tiden inntil økning av dreiemomentet (T_{agg}). Lange induksjonstider, henholdsvis agglomereringstider, tyder på en virkning som kinetisk inhibitor. Det i autoklaven målte dreiemomentet tjener derimot som størrelse for agglomereringen av hydratkrystallene. Det målte trykktapet (Δp) gjør det mulig å trekke en direkte slutning til mengden av dannede hydratkrystaller. Ved en god antiagglomerering er dreiemomentet som bygger seg opp etter dannelse av gasshydrater tydelig redusert sammenlignet med blindverdien. I idealfallet dannes det snøliknende, fine hydratkrystaller i kondensatfasen, som ikke sammenklumpes og følgelig ikke fører til gjenstopping av installasjoner som tjener til gasstransport og til gassutvinning.

Forsøksresultater

Sammensetning av den anvendte naturgassen:

5

Gass 1: Metan 79,3%, etan 10,8%, propan 4,8, butan 1,9%,
karbondioksid 1,4%, nitrogen 1,8%. Underkjøling under
likevektstemperaturen for hydratdannelse ved 50 bar: 12°C.

10 Gass 2: Metan 92,1%, etan 3,5%, propan 0,8%, butan 0,7%,
karbondioksid 0,6%, nitrogen 2,3%. Underkjøling under
likevektstemperaturen for hydratdannelse ved 50 bar: 7°C, underkjøling
ved 100 bar: 12°C.

15 For å undersøke virkningen som agglomeratinhibitorer ble det i den ovenfor anvendte
forsøksautoklaven anbrakt vann og testbensin (20% av volumet i forhold 1:2) og relativt
til vannfasen ble det tilsatt 5000 ppm av det aktuelle additivet. Ved et autoklavtrykk på
90 bar under anvendelse av gass 1 og en rørehastighet på 5000 omdreininger/minutt ble
temperaturen redusert fra innledningsvis 17,5°C til 2°C i løpet av 2 timer, det ble
20 deretter omrørt i 25 timer ved 2°C og igjen oppvarmet. Derved ble trykktapet ved
hydratdannelsen og det derved opptredende dreiemomentet på rørerens målt, som er et
mål for agglomereringen av gasshydratene.

Tabell 3: (Test som anti-agglomereringsmiddel)

25

Eksempel	Gasshydratinhibitor	Trykktap Δp (bar)	Temperaturøkning ΔT (K)	Dreiemoment M_{maks} (Ncm)
Blindverdi	-	> 40	> 8	15,9
19	Kvat fra eksempel 3	15,8	0,8	0,5
20	Kvat fra eksempel 4	15,3	1,0	6,4
21	Kvat fra eksempel 5	10,8	0,1	0,2
25	Kvat fra eksempel 9	9,1	0,0	0,0
31	Kvat fra eksempel 15	10,4	0,2	0,3
Sammenlign.3	TBAB	21,5	1,0	1,5
Sammenlign.4	TBAB	15,0	1,0	1,2

Som sammenligningsstoffer 3 og 4 ble det anvendt to kommersielt tilgjengelige anti-agglomeratinhibitorer på basis av tetrabutylammoniumbromid (TBAB).

Som det fremgår fra disse eksemplene var de målte dreiemomentene sterkt redusert sammenliknet med blindverdien, på tross av kraftig hydratdannelse. Dette taler for en tydelig agglomeratinhibierende virkning av forbindelsene ifølge oppfinnelsen. Det er åpenbart at spesielt ved avbalansert HL-balanse oppnås utmerkede resultater.

For å undersøke virkningen som additiver for kinetiske inhibitorer, ble i de ovenfor anvendte testautoklavene, tilsatt 5000 ppm av det aktuelle additivet, på basis av vannfasen, og avkjølt ved forskjellige trykk under anvendelse av gasser 1, henholdsvis 2. Etter oppnåelse av minimaltemperaturen på 2°C, ble tiden inntil første gassopptak (T_{ind}) opptegnet. Det målte trykktapet (Δp) og temperaturøkningen ΔT (K) gjør det mulig å trekke direkte slutninger til mengden av dannede hydratkristaller.

Tabell 4: (Test som kinetiske inhibitorer)

Eksempel	Inhibitor	Gass	Trykk P (bar)	T_{ind}	Trykktap Δp (bar)	Temperatur- Økning ΔT (K)
Blindverdi	-	1	50	0	> 40	> 1,5
Blindverdi	-	2	100	0	> 40	> 1,5
36	Kvat fra eksempel 9	1	50	11,3 time	9,1	0,2
36	Kvat fra eksempel 9	2	100	< 5 min.	10,8	0,4
37	Kvat fra eksempel 15	1	50	17,0 time	3,5	0,1
37	Kvat fra eksempel 15	2	100	1,5 min.	5,5	0,3
Sammenlign.5	PVCap	1	50	<5 min.	10	0,4
Sammenlign.5	PVCap	2	100	<5 min.	6	0,1

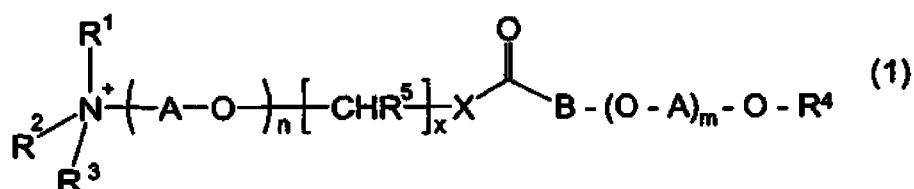
Som sammenligningsstoff 5 ble det anvendt en oppløsning av polyvinylkaprolaktam (PVCap) i butylglykol, molekylvekt 5000 g/mol.

Som det fremgår av forsøksresultatene ovenfor, virker forbindelsene ifølge oppfinnelsen
5 som synergistiske komponenter av kinetiske hydratinhibitorer og viser en tydelig forbedring sammenlignet med teknikkens stand. De kan derved anvendes for økning (synergieffekt) av ytelsen av inhibitorer ifølge teknikkens stand.

P a t e n t k r a v

1.

Forbindelse med formel (1),



hvor

R^1, R^2 uavhengig av hverandre betyr C_1 - til C_{22} -alkyl, C_2 - til C_{22} -alkenyl, C_6 - til C_{30} -aryl- eller C_7 - til C_{30} -alkylaryl,

R^3 betyr C_1 - til C_{22} - alkyl, C_2 - til C_{22} - alkenyl, C_6 - til C_{30} -aryl- eller C_7 til C_{30} -alkylaryl, $-\text{CHR}^5-\text{COO}^-$ eller $-\text{O}^-$,

A betyr en C_2 - til C_4 -alkylengruppe,

B betyr en C_1 - til C_{10} -alkylengruppe,

X betyr O eller NR^7 ,

R^6, R^7 betyr uavhengig av hverandre hydrogen, C_1 - til C_{22} -alkyl, C_2 - til C_{22} - alkenyl, C_6 - til C_{30} -aryl- eller C_7 til C_{30} -alkylaryl,

R^4 betyr en C_1 - til C_{50} -alkyl, C_2 - til C_{50} -alkenylrest, C_6 - til C_{50} -aryl eller C_7 - til C_{50} -alkylaryl

R^5 betyr hydrogen, $-\text{OH}$ eller en C_1 - til C_4 -alkylrest,

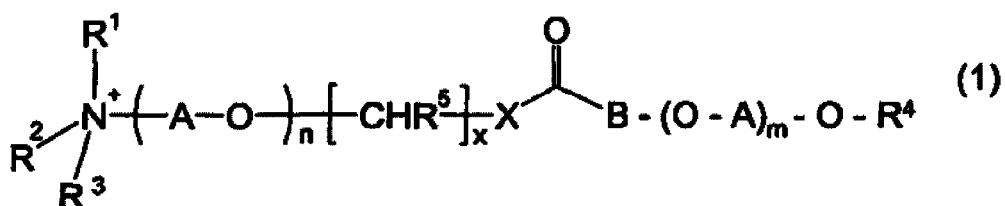
n er et tall fra 1 til 30,

m er et tall fra 0 til 30

x betyr et tall fra 1 til 6.

2.

Anvendelse av forbindelser med formel (1)



hvor

- R^1, R^2 uavhengig av hverandre betyr C_1 - til C_{22} -alkyl, C_2 - til C_{22} - alkenyl, C_6 - til C_{30} -aryl- eller C_7 - til C_{30} - alkylaryl,
- R^3 betyr C_1 - til C_{22} - alkyl, C_2 - til C_{22} - alkenyl, C_6 - til C_{30} - aryl- eller C_7 - til C_{30} - alkylaryl, $-CHR^6-COO^-$ eller $-O^-$,
- A betyr en C_2 - til C_4 -alkylengruppe,
- B betyr en C_1 - til C_{10} - alkylengruppe,
- X betyr O eller NR^7 ,
- R^6, R^7 betyr uavhengig av hverandre hydrogen, C_1 - til C_{22} - alkyl, C_2 - til C_{22} - alkenyl, C_6 - til C_{30} - aryl eller C_7 - til C_{30} - alkylaryl,
- R^4 betyr C_1 - til C_{50} -alkyl-, C_2 - til C_{50} -alkenylrest, C_6 - til C_{50} -aryl eller C_7 - til C_{50} - alkylaryl,
- R^5 betyr hydrogen, $-OH$ eller en C_1 - til C_4 -alkylrest
- n er et tall fra 1 til 30,
- m er et tall fra 0 til 30,
- x betyr et tall fra 1 til 6,

som korrosjons- og gasshydratinhibitorer.

3.

Anvendelse ifølge krav 2, hvorved A står for en etylen- eller propylengruppe.

4.

Anvendelse ifølge krav 2 og/eller 3, hvorved B står for en C_2 - til C_4 - alkylengruppe.

5.

Anvendelse ifølge ett eller flere av kravene 2 til 4, hvorved R^1 og R^2 uavhengig av hverandre står for en alkyl- eller alkenylgruppe på 2 til 14 karbonatomer.

6.

Anvendelse ifølge ett eller flere av kravene 2 til 5, hvorved R^3 står for en alkyl- eller alkenylgruppe med 1 til 12 karbonatomer.

7.

Anvendelse ifølge ett eller flere av kravene 2 til 6, hvorved R^5 , R^6 og R^7 står for hydrogen.

8.

Anvendelse ifølge ett eller flere av kravene 2 til 7, hvorved n står for et tall mellom 1 og 10.

9.

Anvendelse ifølge ett eller flere av kravene 2 til 8, hvorved R^4 står for en alkyl- eller alkenylgruppe med 4 til 30 karbonatomer.

10.

Anvendelse ifølge ett eller flere av kravene 2 til 9, hvorved x står for 2 eller 3.

11.

Anvendelse ifølge ett eller flere av kravene 2 til 9, hvorved konsentrasjonen av forbindelsene med formel 1 ligger mellom 5 og 5000 ppm.