

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 920 701**

51 Int. Cl.:

C09K 8/524

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2019 PCT/EP2019/074182**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2020 WO20074196**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2019 E 19765487 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2022 EP 3864108**

54 Título: **Sales diamidoamónicas de ácidos dicarboxílicos asimétricamente sustituidas y su uso para la antiaglomeración de hidratos gaseosos**

30 Prioridad:

09.10.2018 US 201816155105
06.11.2018 EP 18204481

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.08.2022

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

PURKAYASTHA, NIRUPAM;
WARD, ZACHARY, THOMAS;
SCHNEIDER, FABIAN;
LEINWEBER, DIRK;
KRULL, MATTHIAS y
WYLDE, JONATHAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 920 701 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sales diamidoamónicas de ácidos dicarboxílicos asimétricamente sustituidas y su uso para la antiaglomeración de hidratos gaseosos

La presente invención se refiere a un inhibidor de hidratos gaseosos de dosis baja que comprende al menos una sal diamidoamónica de ácido dicarboxílico asimétricamente sustituida y un método para prevenir, inhibir o modificar de otro modo la aglomeración de hidratos gaseosos mediante la adición de una cantidad eficaz del inhibidor a una mezcla multifásica que comprende agua, gas y, en algunos casos, condensado, aceite pesado y/o lodo de perforación. Los efectos inhibidores mejoraron la antiaglomeración de hidratos gaseosos en fluidos de petróleo que contienen cantidades variables de agua/salmuera, petróleo crudo/condensado y gas natural como, por ejemplo, en corrientes de hidrocarburos crudos en condiciones propensas a la formación de hidratos gaseosos. Se puede obtener a partir de materiales renovables y tiene una buena biodegradabilidad.

Se sabe que varios hidrocarburos, especialmente hidrocarburos de bajo peso molecular con 1 a 6 átomos de carbono, forman hidratos. Los hidratos pueden formarse junto con el agua presente en el sistema bajo una variedad de condiciones, particularmente en la combinación de temperatura inferior y presión superior. En la industria del petróleo y el gas, estas condiciones a menudo prevalecen en los equipos que procesan fluidos y gases de formación. Por lo general, los hidratos gaseosos son sólidos que son esencialmente insolubles en el propio fluido. Cualquier sólido, incluidos los hidratos, presente en un fluido de formación o gas natural es problemático para la producción, el manejo y el transporte de estos fluidos. Los hidratos sólidos pueden causar taponamiento y/o bloqueo de tuberías, canalizaciones de transferencia y otros conductos, de válvulas y/o dispositivos de seguridad y/u otros equipos. Esto puede dar como resultado cierre, pérdida de producción de petróleo, daños en la tubería, riesgo de explosión o liberación no intencionada de hidrocarburos al medio ambiente, ya sea en tierra o mar adentro. Por lo tanto, representa un peligro para la seguridad de los trabajadores de campo y el público. El daño resultante de un bloqueo puede ser muy costoso desde el punto de vista de la reparación del equipo, así como por la pérdida de producción y, finalmente, el impacto ambiental resultante. En consecuencia, los hidratos gaseosos tienen un interés sustancial así como una preocupación para muchas industrias, particularmente la industria del petróleo y del gas natural.

Los hidratos gaseosos son clatratos y también se denominan compuestos de inclusión.

Los clatratos son estructuras de jaula formadas entre una molécula anfitriona y una molécula huésped. Un hidrato gaseoso generalmente se compone de cristales formados por moléculas anfitrionas de agua que rodean las moléculas huésped de hidrocarburo. Las moléculas de hidrocarburo más pequeñas y de menor punto de ebullición, particularmente hidrocarburos de C₁ (metano) a C₄ y sus mezclas, son especialmente problemáticas porque sus cristales de hidrato o clatrato son fáciles de formar. Por ejemplo, es posible que el etano forme hidratos a temperaturas tan altas como 4°C a una presión de aproximadamente 1 MPa. Si la presión es de aproximadamente 3 MPa, los hidratos de etano se pueden formar a una temperatura tan alta como 14°C. Incluso se sabe que ciertos no hidrocarburos, como el dióxido de carbono, el nitrógeno y el sulfuro de hidrógeno, forman hidratos en determinadas condiciones. Por lo tanto, cuando están presentes las condiciones apropiadas, los hidratos se pueden formar fácilmente, por ejemplo, durante el transporte de petróleo y gas por tuberías.

Las tecnologías modernas de petróleo y gas tienden a operar en condiciones cada vez más rigurosas. Por ejemplo, durante el curso de las operaciones de perforación, así como durante la recuperación y producción de petróleo, se aplican alta velocidad de bombeo, alta presión en las tuberías, mayor longitud de las tuberías y baja temperatura del petróleo y el gas que fluye a través de las tuberías, por ejemplo, en operaciones en aguas submarinas. Esto aumenta la frecuencia de formación de hidratos gaseosos.

Existen dos técnicas básicas para superar o controlar los problemas de los hidratos gaseosos, a saber, la termodinámica y la cinética. Se han presentado varios métodos para el enfoque termodinámico, que incluyen la eliminación de agua, el aumento de la temperatura, la disminución de la presión, la adición de "anticongelante" al fluido y/o una combinación de estos (conocidos en la industria como inhibidores termodinámicos de hidratos y abreviados THI). El enfoque cinético generalmente intenta inhibir y/o retardar la nucleación inicial de cristales de hidratos gaseosos y/o el crecimiento posterior de cristales (conocido en la industria como inhibidor cinético de hidratos y abreviado KHI). Los métodos termodinámicos y cinéticos de control de hidratos se pueden usar en conjunto.

La cantidad de producto químico necesaria para prevenir bloqueos varía ampliamente según el tipo de inhibidor empleado. Los inhibidores termodinámicos de hidratos son sustancias que pueden reducir la temperatura a la que se forman los hidratos a una presión y un contenido de agua dados. Las clases de THI más comúnmente utilizadas son los alcoholes como, por ejemplo, el metanol y el etanol, y los glicoles, como, por ejemplo, el etilenglicol, el dietilenglicol y la glicerina. Por lo general, se usan en concentraciones muy altas (regularmente dosificados hasta un 50% en peso según el contenido de agua, usándose a menudo el etilenglicol en cantidades iguales al peso del agua presente en el sistema). Por lo tanto, existe un costo sustancial asociado con el suministro, transporte y almacenamiento de grandes cantidades de estos disolventes. El uso de inhibidores cinéticos de hidratos es una alternativa más rentable ya que generalmente requieren una dosis de menos de aproximadamente 2% en peso basada en el contenido de agua para inhibir la nucleación y/o el crecimiento de hidratos gaseosos. Los inhibidores cinéticos de hidratos a menudo también se etiquetan como inhibidores de hidratos de baja dosificación (abreviados LDHI).

Además de los inhibidores cinéticos de hidratos (KHI), existe un segundo tipo general de LDHI, los llamados antiaglomerantes (abreviados AA). Si bien los KHI funcionan al retrasar el crecimiento de los cristales de hidratos gaseosos y pueden funcionar como "antinucleadores", los AA permiten que se formen hidratos pero evitan que se aglomeren y, posteriormente, se acumulen en agregados más grandes capaces de causar obstrucciones. A menudo, los AA evitan que los cristales de hidrato gaseoso más pequeños, una vez formados, se adhieran a la pared de los tubos.

Los esfuerzos cinéticos para controlar los hidratos han incluido el uso de diferentes productos químicos como inhibidores. Por lo general, los KHI son polímeros de bajo peso molecular que se adsorben sobre las caras de los cristales de hidratos gaseosos e interfieren con la nucleación y el crecimiento de los cristales de hidratos gaseosos. Por ejemplo, se han empleado polímeros con anillos de lactama (derivados, por ejemplo, de vinilcaprolactama) para controlar los hidratos de clatrato en sistemas fluidos. De manera similar, los compuestos de onio con al menos cuatro sustituyentes de carbono se usan para inhibir el taponamiento de conductos por hidratos gaseosos. Desafortunadamente, existen varias limitaciones que se han descubierto con el uso de KHI, como los límites de subenfriamiento, los problemas de solubilidad basados en la temperatura y el contenido de sales del agua y la incompatibilidad química con el sistema que se está tratando.

Los antiaglomerantes suelen ser moléculas tensioactivas (anfífilas). Sin desear estar ligado a esta teoría, se ha planteado la hipótesis de que cuando comienzan a formarse pequeños cristales de hidratos gaseosos, los AA se adhieren a ellos a través de su grupo de cabeza polar. Esto hace que la superficie sea hidrófoba, lo que media en la atracción capilar entre los cristales y el agua y fomenta la dispersión de los cristales en una fase líquida de hidrocarburo. Esto da como resultado una suspensión de hidrato relativamente estable y transportable en una fase líquida de hidrocarburo que puede fluir a la instalación de procesamiento. Los AA generalmente se agregan a tasas de dosis de menos del 0,5% en peso y hasta el 2,0% en peso basadas en la fase acuosa.

Además de algunas sustancias poliméricas y especialmente polímeros que contienen nitrógeno, se ha descrito que muchas sustancias monoméricas diferentes funcionan como antiaglomerantes. Se ha demostrado que la química de aminas cuaternarias es especialmente eficaz como antiaglomerante para el control de hidratos. Los AA de mejor rendimiento son los tensioactivos de amonio cuaternario en los que el grupo de cabeza amonio tiene dos o tres grupos butilo o pentilo unidos al nitrógeno cuaternario.

Se han realizado una variedad de enfoques para optimizar el rendimiento de los antiaglomerantes modificando las propiedades anfífilas de los antiaglomerantes con respecto a la estructura de los grupos hidrófilos y lipófilos y su equilibrio.

El documento GB 2349889 divulga un método para inhibir la formación, aglomeración y taponamiento de hidratos gaseosos en un fluido que contiene constituyentes formadores de hidratos añadiendo a los fluidos formadores de hidratos un aditivo que comprende uno o más compuestos de amida de peso molecular inferior a 1.000.

El documento WO 2013/089802 divulga el uso de tensioactivos de beta-aminoamida como antiaglomerantes para reducir o inhibir la formación de hidratos gaseosos. Los aditivos se pueden obtener mediante la adición nucleófila de dialquilamina al ácido acrílico y la posterior amidación del grupo carboxilo con una amina grasa.

El documento WO 2012/102916 divulga sales de amina terciaria y su uso como inhibidores de hidratos gaseosos en la producción y el transporte de petróleo y gas. Estas sales de amina terciaria dan muy buena separación de una emulsión, son económicas y tienen problemas de toxicidad reducidos.

El documento WO 2016/069987 divulga inhibidores de hidratos de baja dosificación que pueden inhibir la formación de aglomerados y/o tapones de hidratos. Los inhibidores de hidratos pueden ser tensioactivos de amonio catiónicos que tienen una amina secundaria ionizable.

El documento US 2004/163306 divulga ésteres alquílicos de trialquilamonio cuaternario y alquilamidas de trialquilamonio cuaternario, que contienen opcionalmente alquilimidas de trialquilamonio cuaternario, de ácidos dicarboxílicos para inhibir la nucleación, el crecimiento y/o la aglomeración de hidratos gaseosos. Este inhibidor se agrega a una mezcla multifásica que consiste en agua, gas y en algunos casos condensado y tiene tendencia a formar hidratos, o a un lodo de perforación que tiende a formar hidratos gaseosos. Además de una excelente acción como inhibidores de hidratos gaseosos, se alega que muestran una buena biodegradabilidad. Sin embargo, los ejemplos se limitan a ésteres dialquilaminoalquílicos de anhídrido alquenilsuccínico, respectivamente, de ácidos éterdicarboxílicos.

El documento WO 2005/042675 divulga un método y una composición de amida utilizada en el mismo para inhibir, retardar, mitigar, reducir, controlar y/o retardar la formación de hidratos gaseosos o aglomerados de hidratos gaseosos. La divulgación abarca las amidas obtenidas por reacción de una N,N-dialquilaminoalquilamina con un éster o glicérido como, por ejemplo, un aceite vegetal o aceite de sebo y la reacción posterior con un reactivo seleccionado entre un haluro de alquilo, peróxido de hidrógeno y un ácido.

El documento WO 2017/223306 divulga una formulación de aditivo antiaglomerante que comprende el producto de reacción de un (i) reactivo de ácido dicarboxílico y (ii) un compuesto que contiene nitrógeno que tiene un átomo de oxígeno o nitrógeno capaz de condensarse con dicho ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo, y que además

tiene al menos un grupo amino cuaternizable, y (iii) un agente de cuaternización para la cuaternización del compuesto que contiene nitrógeno.

Sin embargo, debido a su química, la mayoría de los antiaglomerantes son tóxicos y solo unos pocos son biodegradables. Muchos de los antiaglomerantes conocidos muestran un alto potencial de bioacumulación. Debido a su actividad superficial, la calidad del agua y la separación de fluidos tras la aplicación de tensioactivos de amonio cuaternario son desafíos técnicos en toda la industria, lo que frustra su implantación amplia para reemplazar a los métodos de THI convencionales. Por lo tanto, es deseable que se descubran nuevos inhibidores de hidratos gaseosos que produzcan resultados comparables o incluso mejores que los inhibidores de hidratos gaseosos conocidos. Los AA mejorados deben reducir la tendencia a la aglomeración de los hidratos en condiciones en las que se pueda formar un hidrato. Deben evitar la aglomeración de hidratos gaseosos al menos 10°C y preferiblemente 15°C por debajo de la temperatura termodinámica de formación de hidratos, es decir, deben permitir un subenfriamiento de 10°C, preferiblemente 15°C y más. Además, tienen que seguir siendo eficaces durante largos períodos de inactividad (días a semanas o incluso meses) a tasas de dosis de aproximadamente 0,5 - 3,0% en peso.

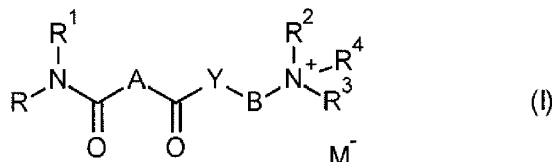
Además, los KHI e incluso los LDHI son productos químicos relativamente caros. En consecuencia, existe un esfuerzo constante por obtener LDHI más eficaces que requieran tasas de dosificación más bajas mientras mantienen una inhibición de hidratos eficaz y/o permiten un subenfriamiento más alto. De manera similar, existe el afán de nuevas rutas sintéticas para inhibidores de hidratos gaseosos que tengan una economía mejorada así como una huella ecológica mejorada. Al hacerlo, es deseable el uso de una alta proporción de materias primas renovables.

Una limitación técnica adicional de la mayoría de los antiaglomerantes es que requieren una fase de hidrocarburo (p. ej., petróleo o condensado de gas) para dispersar los cristales de hidrato gaseoso. Por lo tanto, su aplicación a menudo se restringe a sistemas fluidos propensos a la formación de hidratos con contenidos de petróleo de al menos 50% en volumen y preferiblemente de al menos 60% en volumen y viceversa a cortes de agua más bajos. En general, el corte de agua debe estar por debajo del 80% en volumen, y especialmente con salmuera de baja salinidad, debe estar por debajo del 60% en volumen y preferiblemente por debajo del 50% en volumen del fluido a tratar, ya que de lo contrario los cristales no se puede dispersar y/o la suspensión puede volverse demasiado viscosa para el transporte.

Por consiguiente, existe una necesidad constante de composiciones y métodos que prevengan eficazmente la aglomeración de hidratos gaseosos, especialmente en los procesos de transporte y manipulación de petróleo y gas. En particular, existe la necesidad de antiaglomerantes que necesiten tasas de dosificación más bajas para mantener una inhibición eficaz de los hidratos. Esta necesidad es especialmente fuerte para el tratamiento de fluidos con cortes de agua más altos, particularmente de más del 50% en volumen. Además, la síntesis de inhibidores de hidratos gaseosos debe tener una huella ecológica favorable y debe basarse en una alta proporción de materias primas renovables. Es necesario mejorar la biodegradabilidad todavía insatisfactoria de los AA conocidos.

Sorprendentemente, se encontró que las sales de diamidas de ácido N-alkil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico evitan la aglomeración de hidratos gaseosos de manera muy eficaz incluso con tasas de dosificación muy bajas. Estas sales también son ventajosas en cortes de agua elevados. Además, la formación y/o aglomeración de cristales de hidratos se retrasa durante un período significativo y, por lo tanto, evita que ocurran problemas durante los períodos de cierre. Las sales de diamidas de ácido N-alkil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico según la invención pueden obtenerse a partir de materiales renovables; se pueden producir con pocos o incluso sin productos secundarios (excepto agua). Además tienen un muy buen perfil de biodegradabilidad.

Por consiguiente, en un primer aspecto de la invención se proporciona un inhibidor de hidratos gaseosos que comprende una sal de diamida de ácido N-alkil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalquil)dicarboxílico representada por la fórmula (I)



donde

R es un grupo alquilo o alquenilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono,

R¹ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₂₂ o un grupo alquenilo C₃ a C₂₂,

R² y R³ son cada uno independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o juntos forman un anillo opcionalmente sustituido que tiene de 5 a 10 átomos en el anillo, en el que el anillo puede llevar hasta 3 sustituyentes,

R⁴ es hidrógeno,

A es un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene de 1 a 18 átomos de carbono,

B es un grupo alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono,

Y es NR^5 ,

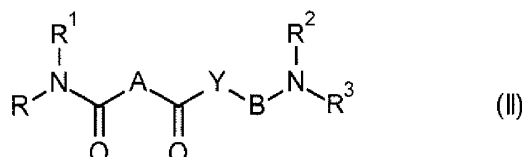
R^5 es hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_{22} o un grupo alqueno C_3 a C_{22} , y

5 M^- es un anión.

En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para producir un compuesto según la fórmula (I), en donde el procedimiento comprende:

i) la condensación de un ácido dicarboxílico con una amina grasa para formar un producto intermedio de imida preferiblemente cíclica,

10 ii) llevar a cabo una reacción de apertura del anillo del producto intermedio de imida preferiblemente cíclica con una N,N-dialquilaminoalquilamina para formar la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico de fórmula (II),



donde

15 R es un grupo alquilo o alqueno que tiene de 8 a 22 átomos de carbono,

R^1 es hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_{22} o un grupo alqueno C_3 a C_{22} ,

R^2 y R^3 son cada uno independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o juntos forman un anillo opcionalmente sustituido que tiene de 5 a 10 átomos en el anillo, en donde el anillo puede llevar hasta 3 sustituyentes,

20 A es un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene de 1 a 18 átomos de carbono,

B es un grupo alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono,

Y es NR^5 , y

R^5 es hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_{22} o un grupo alqueno C_3 a C_{22} . y

25 iii) reacción de la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico (II) con un ácido para formar la sal de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico de fórmula (I).

En un tercer aspecto de la invención, se proporciona el uso de una sal de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico de fórmula (I) según el primer aspecto de la invención como antiaglomerante para hidratos gaseosos.

30 En un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un método para inhibir la aglomeración de hidratos gaseosos que comprende la adición de una sal de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico de la fórmula (I) según el primer aspecto de la invención a un fluido que contiene gas y agua.

En un quinto aspecto de la invención, se proporciona un fluido que contiene gas, agua y petróleo y una sal de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico de fórmula (I) según la primer aspecto de la invención.

35 En el contexto de esta invención, los términos hidrato, hidrato de hidrocarburo, hidrato gaseoso y clatrato se refieren todos a hidratos sólidos de hidrocarburos de bajo peso molecular y agua y se usan como sinónimos.

Los compuestos según las fórmulas I y II son un ácido y su base conjugada y forman un equilibrio ácido/base. En consecuencia, en una realización preferida de la presente invención, el inhibidor de hidratos gaseosos comprende tanto una sal de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico representada por la fórmula (I) como una diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico de fórmula (II). En sales de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico (I), R^4 está presente. En las diamidas de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico de fórmula (II), R^4 está ausente.

Las diamidas de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico de fórmula (II) pueden obtenerse por condensación de un ácido dicarboxílico con una amina grasa para dar una amida y/o imida intermedia, seguido de la reacción de la amida y/o imida intermedia con una N,N-dialquilaminoalquilamina. Las sales de la fórmula (I) se pueden sintetizar a partir de la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico (II) por reacción con un ácido.

Ácido dicarboxílico

En una realización preferida, A es el elemento de enlace en un ácido dicarboxílico según la fórmula (III) o un derivado del mismo.



donde A es un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene de 1 a 18 átomos de carbono. Preferiblemente A es un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido que comprende entre 2 y 12 átomos de carbono y de forma especialmente preferible entre 2 y 6 átomos de carbono, como por ejemplo entre 1 y 12 átomos de carbono, o entre 1 y 6 átomos de carbono, o entre 2 y 22 átomos de carbono. Los sustituyentes preferidos son los grupos hidroxilo. En una realización preferida, A es un grupo hidrocarbilo que consiste únicamente en carbono e hidrógeno, y A no está sustituido.

En una primera realización preferida, el grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido A es un grupo alifático opcionalmente sustituido. Los grupos alifáticos preferidos tienen de 1 a 10 y de forma especialmente preferible de 2 a 6 átomos de carbono como, por ejemplo, de 1 a 6 átomos de carbono o de 2 a 10 átomos de carbono. El grupo alifático A puede ser lineal o ramificado. Preferiblemente, el grupo alifático opcionalmente sustituido A es lineal. Los grupos alifáticos A preferidos que tienen dos o más átomos de carbono pueden ser saturados o insaturados. Preferiblemente son saturados. Los sustituyentes, si están presentes, pueden estar unidos a cualquiera de los átomos de carbono del grupo alifático A, pero preferiblemente solo un sustituyente por átomo de carbono.

En otra realización preferida, el grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido A es un grupo aromático opcionalmente sustituido que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y preferiblemente entre 6 y 12 átomos de carbono. El grupo hidrocarbilo aromático A puede estar sustituido con uno o más residuos alquilo, siendo preferidos los residuos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de sustituyentes alquilo adecuados son los grupos metilo, etilo, propilo y butilo. El número de átomos de carbono de dichos residuos alquilo está incluido en el número total de átomos de carbono del elemento estructural A.

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos preferidos según la fórmula (III) como materias primas para la síntesis de diamidas de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico (II) y sus sales (I) son ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido málico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartrónico, ácido tartárico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido 1,10-decanodioico, ácido tetrahidroftálico, ácido ftálico, isoftálico ácido y ácido tereftálico.

Además de los ácidos dicarboxílicos descritos anteriormente, sus derivados reactivos son igualmente adecuados para la síntesis de las diamidas de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico (II) y sus sales (I); a veces incluso son ventajosos. Los derivados reactivos preferidos del ácido dicarboxílico según la fórmula (III) son anhídridos de ácido dicarboxílico, haluros de ácido dicarboxílico y ésteres de ácido dicarboxílico con alcoholes inferiores que tienen de 1 a 4 átomos de carbono como por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y terc-butanol. Derivados reactivos especialmente preferidos son anhídridos y diésteres. Ejemplos de derivados de ácido dicarboxílico particularmente adecuados son anhídrido maleico, anhídrido succínico y anhídrido ftálico.

Amina grasa

Preferiblemente en las fórmulas (I) y (II) el elemento estructural -NRR¹ proviene de la reacción de una amina grasa primaria o secundaria HNRR¹, donde R y R¹ tienen los significados dados anteriormente, con un ácido dicarboxílico (III) o su derivado.

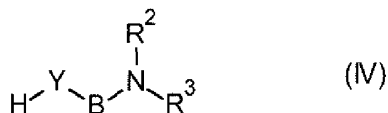
En una realización preferida, R es un grupo alquilo o alquenilo que tiene de 10 a 18 átomos de carbono, de forma especialmente preferible de 12 a 14 átomos de carbono, como por ejemplo de 10 a 22, o de 10 a 14 átomos de carbono, o de 8 a 18 átomos de carbono, o de 8 a 14 átomos de carbono, o de 12 a 22 átomos de carbono, o de 12 a 18 átomos de carbono. Se prefiere especialmente una mezcla que consiste esencialmente en residuos alquilo, respectivamente alquenilo, C₁₂ y C₁₄. Aquí, esencialmente significa que preferiblemente al menos el 70% en moles, más preferiblemente al menos el 85% en moles y lo más preferiblemente al menos el 90% en moles de los residuos alquilo y/o alquenilo tienen de 12 a 14 átomos de carbono. Los residuos alquilo R preferidos pueden ser lineales o ramificados. Más preferiblemente, son lineales. Los radicales alquenilo preferidos pueden tener uno o más dobles enlaces C=C como, por ejemplo, uno o dos dobles enlaces.

En una realización preferida R¹ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₆ como por ejemplo un grupo metilo o etilo o un grupo alquenilo C₃ a C₆. R¹ especialmente preferido es hidrógeno.

Ejemplos de aminas preferidas son octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, behenilamina, oleilamina, N-metil-octilamina, N-metil-dodecilamina, N-metil-tetradecilamina y sus mezclas. Mezclas preferidas de aminas NRR^1 se basan en materiales renovables como, por ejemplo, amina de palma, amina de coco, amina de soja, amina de colza y amina de sebo. Se prefieren especialmente las aminas primarias (en las que R^1 es hidrógeno) y sus mezclas.

N,N-Dialquilaminoalquilenamina

Preferiblemente en las fórmulas (I) y (II) el elemento estructural $-\text{Y-B-NR}^2\text{R}^3$ proviene de una N,N-dialquilaminoalquilenamina que tiene la estructura (IV)



donde

R^2 y R^3 son cada uno independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o juntos forman un anillo opcionalmente sustituido que tiene de 5 a 10 átomos en el anillo, en donde el anillo puede llevar hasta 3 sustituyentes,

B es un grupo alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono,

Y es NR^5 , con R^5 siendo hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_{22} o un grupo alquenilo C_3 - C_{22} .

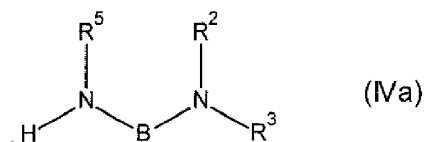
En una realización preferida R^2 y R^3 son cada uno independientemente del otro un grupo alquilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente que tiene de 3 a 5 átomos de carbono y de forma especialmente preferible que tiene 3 o 4 átomos de carbono, como por ejemplo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, o que tiene de 2 a 5 átomos de carbono, o que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, o que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, o que tiene de 3 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de residuos alquilo preferidos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, los diversos isómeros de pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo y sus mezclas. Se prefieren especialmente los residuos alquilo lineales. R^2 y R^3 pueden ser diferentes o pueden ser iguales. En una realización preferida R^2 y R^3 tienen 4 átomos de carbono. En otra realización preferida R^2 y R^3 son residuos alquilo lineales. En la realización más preferida R^2 y R^3 son ambos residuos alquilo C_4 lineales.

En otra realización preferida R^2 y R^3 juntos forman un anillo que tiene de 5 a 8 y de forma especialmente preferible 5 o 6 átomos en el anillo, incluido el átomo de nitrógeno que lleva los residuos R^2 y R^3 . Preferiblemente, los átomos adicionales del anillo son átomos de carbono. En otra realización preferida, el anillo comprende, además de átomos de carbono, uno o dos átomos de anillo seleccionados entre N, O y S. Ejemplos de estructuras cíclicas preferidas son residuos 1-piperidilo, pirrolidin-1-ilo, piperazin-1-ilo y morfolinilo. El anillo formado por R^2 y R^3 puede estar sustituido con uno, dos o tres sustituyentes. En una realización preferida, el anillo lleva un sustituyente. Los sustituyentes preferidos son restos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono como, por ejemplo, grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc-butilo. El sustituyente puede estar unido a un átomo de carbono. Preferiblemente, está unido a un átomo de nitrógeno, si está presente.

Preferiblemente, B es un grupo alquileo que tiene 2, 3 o 4 átomos de carbono. B especialmente preferido es un grupo etileno o propileno. Cuando B tiene 3 o más átomos de carbono puede ser de cadena lineal o ramificada. En una realización más preferida, B es un grupo etileno que tiene la fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y en una realización especialmente preferida B es un grupo propileno que tiene la fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

Y es un grupo de fórmula NR^5 , donde R^5 preferiblemente es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono como por ejemplo un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o terc-butilo. R^5 especialmente preferido es hidrógeno.

En una realización preferida, B e Y son constituyentes de una N,N-dialquilaminoalquilenamina según la fórmula (IVa) que es una de las materias primas utilizadas para la síntesis de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico (I)



donde

B, R², R³ y R⁵ tienen los significados dados anteriormente.

Ejemplos de N,N-dialquilaminoalquilenaminas preferidas según la fórmula (IV) son N,N-dimetilaminoetilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dimetilaminobutilamina, N,N-dietilaminoetilamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dipropilaminoetilamina, N,N-dipropilaminopropilamina, N,N-dibutilaminoetilamina, N,N-dibutilaminopropilamina, N,N-dimetilamino-2-hidroxiopropilamina, N-(3-aminopropil)pirrolidina, N-(3-aminopropil)piperidina, 1-(3-aminopropil)piperazina y 1-(3-aminopropil)-4-metilpiperazina. La preparación de N,N-dialquilaminoalquilenaminas se describe, por ejemplo, en *Journal of the American Chemical Society* 1944, 66 (5), 725-731.

Ácido

Preferiblemente M⁻ es un anión seleccionado de sulfato, sulfuro, carbonato, bicarbonato, nitrato, los halogenuros y los carboxilatos. Ejemplos de halogenuros adecuados son fluoruro, cloruro y yoduro. Los aniones especialmente preferidos son carboxilatos derivados de ácidos carboxílicos. Los ácidos carboxílicos preferidos tienen la fórmula (V),

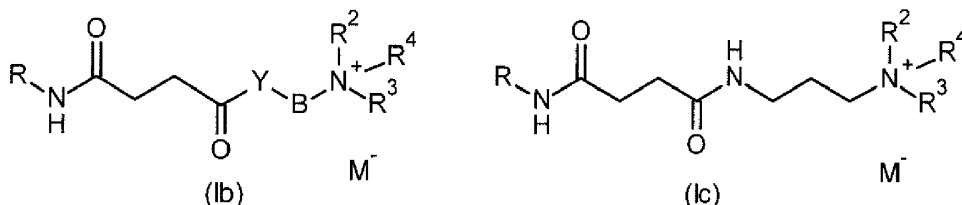


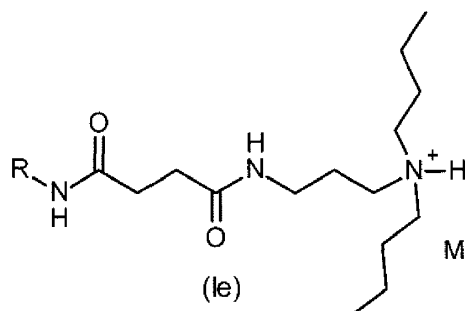
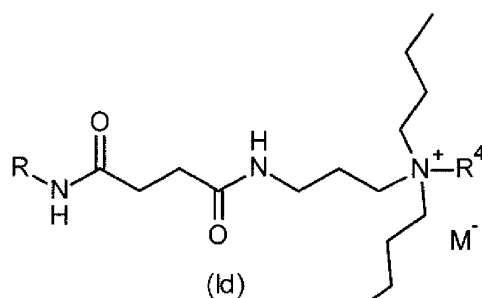
donde R⁷ es hidrógeno o un resto hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene entre 1 y 22 átomos de carbono, preferiblemente entre 2 y 12 átomos de carbono y de forma especialmente preferible entre 3 y 6 átomos de carbono como por ejemplo entre 1 y 12 átomos de carbono, o entre 1 y 6 átomos de carbono, o entre 2 y 22 átomos de carbono, o entre 2 y 6 átomos de carbono, o entre 3 y 22 átomos de carbono, o entre 3 y 12 átomos de carbono.

En ácidos carboxílicos preferidos según la fórmula (V), el residuo hidrocarbilo opcionalmente sustituido R⁷ es un residuo alquilo o alqueniilo. El residuo alquilo o alqueniilo puede ser lineal o, cuando tiene tres o más átomos de carbono, puede estar ramificado. Residuos alqueniilo R⁷ preferidos tienen uno o más, como por ejemplo uno, dos o tres dobles enlaces. Los sustituyentes preferidos son grupos hidroxilo, grupos de ácido carboxílico y grupos amino. En una realización preferida, el residuo hidrocarbilo R⁷ no comprende heteroátomos. Los ácidos carboxílicos preferidos incluyen ácidos grasos naturales y sintéticos. Se prefieren especialmente los ácidos carboxílicos basados en materias primas renovables. Dichos ácidos grasos se pueden obtener, por ejemplo, mediante saponificación de aceites y grasas naturales y, opcionalmente, derivación adicional.

Ejemplos de ácidos carboxílicos R⁷-COOH (V) preferidos son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pivalico, ácido hexanoico, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido decanoico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico, ácido neoundecanoico, ácido neododecanoico, ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico, ácido hexadecanoico, ácido octadecanoico, ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas. Las mezclas de ácidos carboxílicos pueden contener ácidos con diferentes longitudes de cadena, con diferentes grados de insaturación y/o diferentes grados de ramificación. Son especialmente preferidas las mezclas de ácidos grasos basadas en grasas y aceites naturales como, por ejemplo, ácido graso de coco, ácido graso de colza, ácido graso de soja, ácido graso de palma, ácido graso de palmiste, ácido graso de sebo y ácido graso de resina líquida. Estas mezclas de ácidos grasos se pueden usar como tales o tras hidrogenación, respectivamente, hidrogenación parcial. En una realización especialmente preferida, R⁷ es un residuo alquilo C₁ a C₄ saturado. En otra realización especialmente preferida, R⁷ es un residuo alqueniilo C₂ a C₆. Ejemplos de ácidos carboxílicos especialmente preferidos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acético, ácido propanoico, ácido butanoico, ácido octanoico, ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico y ácido graso de coco.

Ejemplos de estructuras químicas de sales de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalquil)dicarboxílico particularmente preferidas según la fórmula (I) se dan en las siguientes fórmulas (Ib) a (If):





donde R, Y, B, R², R³, R⁴ y M⁻ tienen los significados dados anteriormente.

- 5 En una realización preferida, la mayor parte del ácido dicarboxílico, la amina grasa y/o el ácido carboxílico de partida se selecciona de materiales renovables. En una realización especialmente preferida, todo o al menos esencialmente todo el ácido dicarboxílico, la amina grasa y/o el ácido carboxílico de partida se selecciona de materiales renovables. Por consiguiente, los inhibidores de hidratos según la invención se consideran renovables.

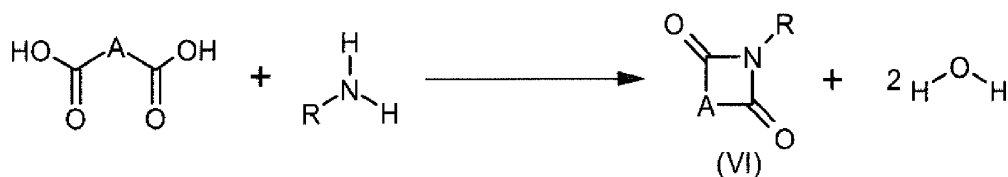
- 10 Partir de ácidos dicarboxílicos, N,N-dialquilaminoalquilenaminas y aminas grasas permite producir diamidas de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico y sus sales según la invención en solo tres etapas de reacción. En una realización preferida, la producción de los inhibidores de hidratos (I) transcurre sin la formación de subproductos (excepto agua).

- 15 Los compuestos según la invención pueden prepararse haciendo reaccionar una alquilendiamina N,N-disustituida con un ácido dicarboxílico (o su derivado reactivo) para dar las correspondientes mono- y/o dicarboxamidas y/o dicarboximidas cíclicas, según la relación molar de los reactivos. En una realización preferida, la alquilendiamina N,N-disustituida y el ácido dicarboxílico (respectivamente su derivado reactivo) se hacen reaccionar en cantidades esencialmente equimolares para dar predominantemente una dicarboximida cíclica. Las cantidades esencialmente equimolares incluyen relaciones molares de los reaccionantes entre 1,5:1 y 1:1,5, preferiblemente entre 1,2:1 y 1:1,2 y especialmente entre 1:1,05 y 1,05:1. Posteriormente, las monocarboxamidas y/o las dicarboximidas cíclicas se hacen reaccionar con una amina grasa para dar la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico (II).

- 20 En esta secuencia de reacción, el ácido dicarboxílico o su derivado reactivo generalmente se hace reaccionar con la alquilendiamina N,N-disustituida a una temperatura de entre 100 y 240°C, preferiblemente a una temperatura de entre 120 y 200°C, como por ejemplo entre 100 y 200°C o entre 120 y 240°C. En una realización preferida, la condensación en las correspondientes mono- o dicarboxamidas, en algunos casos en dicarboximidas cíclicas, con eliminación del agua de reacción o del alcohol es completa. El grado de reacción puede seguirse mediante la determinación del índice de acidez, el índice de hidrólisis y/o mediante la determinación del nitrógeno de la base y/o amídico. Posteriormente, la reacción de apertura del anillo del producto intermedio de imida cíclica con una amina grasa se puede realizar calentando la mezcla de reacción hasta una temperatura de entre 50°C y 150°C, a lo largo de 1 min a 20 horas, como por ejemplo durante 0,5 a 5 horas, para formar la diamida de ácido N-aminoalquil-N'-(N'',N''-dialquilamino)dicarboxílico de fórmula (II).

- 30 En una realización preferida, las diamidas de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico según la fórmula (II) se preparan mediante reacciones químicas por etapas como se muestra a continuación:

En una primera etapa, el ácido dicarboxílico se condensa con la amina grasa para formar un producto intermedio de imida cíclica como el representado por la fórmula (VI),

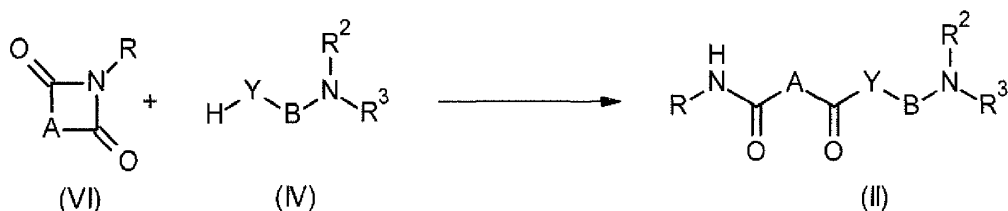


donde

A y R tienen los significados dados anteriormente.

En una realización preferida, la amina grasa y el ácido dicarboxílico (o su derivado reactivo) se hacen reaccionar en cantidades esencialmente equimolares para dar predominantemente una dicarboximida cíclica de fórmula (VI). Las cantidades esencialmente equimolares incluyen relaciones molares de los reaccionantes entre 1,5:1 y 1:1,5, preferiblemente entre 1,2:1 y 1:1,2 y especialmente entre 1:1,05 y 1,05:1. Preferiblemente la reacción se realiza a temperaturas entre 100 y 240°C y especialmente entre 120 y 200°C como por ejemplo entre 100 y 200°C o entre 120 y 240°C. La reacción de imidación se efectúa adecuadamente calentando la mezcla durante un período de 2 a 20 horas. La presión está preferiblemente entre 0,001 y 1,2 bar y más preferiblemente entre 0,01 y 1,0 bar. A menudo se ha demostrado que es ventajosa una presión reducida de 5 a 200 mbar.

En una segunda etapa de reacción posterior, el producto intermedio de imida cíclica intermedia (VI) se hace reaccionar con una alquilendiamina N,N-disustituida de fórmula (IV) para formar la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico según la fórmula (II).



donde A, B, Y, R, R² y R³ tienen los significados dados anteriormente.

La reacción de apertura del anillo del producto intermedio de imida cíclica (VI) con una alquilendiamina N,N-disustituida se puede realizar calentando la mezcla de reacción hasta una temperatura de entre 50°C y 150°C, durante un período de 1 min a 20 horas como por ejemplo durante 0,5 a 5 horas, para formar la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico de fórmula (II).

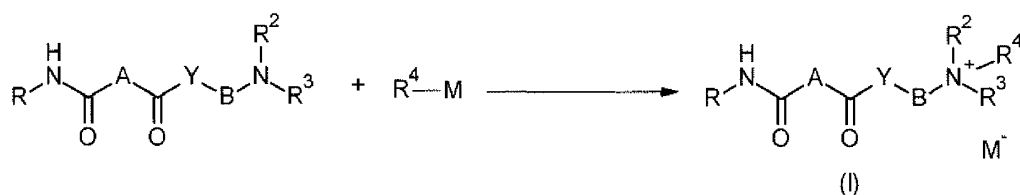
En la segunda etapa de reacción de ambas vías de reacción se da preferencia al uso de un exceso de amina (amina grasa, respectivamente, N,N-dialquilaminoalquilamina) con respecto al producto intermedio de imida cíclica (VI) y posterior eliminación del exceso de amina por destilación.

Cuando se parte de ésteres de ácido dicarboxílico como derivado reactivo del ácido dicarboxílico (III), el alcohol liberado durante la reacción se elimina preferiblemente por destilación. Cuando se parte de anhídridos dicarboxílicos, la reacción puede incluir una esterificación del producto intermedio con un alcohol inferior, seguida de una aminólisis del éster. Alcoholes adecuados son, por ejemplo, etanol, propanol, isopropanol o 2-etilhexanol. Se da especial preferencia al 2-etilhexanol.

Cuando se preparan las diamidas asimétricas (II), algunas de las dicarboximidias cíclicas intermedias (VI) así como las respectivas dicarboxidiamidas pueden permanecer en el producto y formar parte de la formulación del inhibidor de hidratos gaseosos.

Las reacciones de amidación de la primera y segunda etapa pueden acelerarse mediante la adición de catalizadores ácidos que tengan un pKa inferior o igual a 5. Se prefieren los ácidos de Bronsted y Lewis. Ejemplos de catalizadores adecuados son ácidos minerales como ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido dodecibencenosulfónico, ácido hipofosforoso, ácido fosforoso, ácido cítrico y BF₃. Se da preferencia particular a los ácidos alquilestánnicos. Típicamente se usa de 0,001 a 0,5% en peso y preferiblemente de 0,005 a 0,15% en peso del catalizador con respecto a la masa del ácido dicarboxílico y la amina.

En una tercera etapa, la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico (II) se hace reaccionar con un ácido para formar la sal de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalquil)dicarboxílico según la fórmula (I).



donde

A, B, Y, R, R², R³, R⁴ y M⁻ tienen los significados dados anteriormente.

Preferiblemente, la formación de sal de la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico (II) con un ácido de fórmula (V) se realiza mezclando la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico (II) con el ácido para dar la correspondiente sal de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalquil)dicarboxílico (I).

Preferiblemente la formación de la sal se realiza a temperaturas entre ambiente y 100°C y más preferiblemente a temperaturas entre 30 y 60°C como por ejemplo entre 30 y 100°C o entre ambiente y 60°C. Preferiblemente, el ácido se añade a la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico (II) de manera que la temperatura no exceda los 100°C y más preferiblemente no los 70°C. Preferiblemente, el ácido y la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico (II) se hacen reaccionar en una relación molar de entre 1:10 y 2:1, más preferiblemente entre 1:8 y 1,5:1 y de forma especialmente preferible entre 1:2 y 1:1, como por ejemplo entre 1:10 y 1,5:1, o entre 1:10 y 1:1, o entre 1:8 y 2:1, o entre 1:8 y 1:1, o entre 1:2 y 2:1, o entre 1:2 y 1,5:1. En una realización específica, el ácido y la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico (II) se hacen reaccionar en cantidades equimolares. Las relaciones molares dadas se refieren al número de grupos ácido carboxílico con respecto a los grupos amina.

La sal de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalquil)dicarboxílico (I) así producida puede purificarse mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica, p. ej. por filtración, destilación o recristalización. Sin embargo, en la mayoría de los casos, el producto de reacción bruto ha demostrado ser adecuado para la aplicación directa.

La secuencia de reacción se puede ejecutar sin disolventes. Sin embargo, en muchos casos ha demostrado ser ventajoso realizar la reacción o al menos una o más de las etapas de reacción en presencia de un disolvente. Especialmente para la reacción de ácidos dicarboxílicos, se prefiere la presencia de un disolvente cuando se busca una alta conversión y/o un bajo índice de acidez del producto de reacción resultante.

Los disolventes preferidos para la reacción son disolventes orgánicos que permiten la eliminación azeotrópica del agua de reacción. En particular, pueden usarse disolventes o mezclas de disolventes aromáticos, o alcoholes. Se da preferencia particular a los disolventes que tienen un punto de ebullición de al menos 100°C y preferiblemente de 110 a 200°C en condiciones estándar. Ejemplos de disolventes adecuados son decano, tolueno, xileno, dietilbenceno, naftaleno, tetralina, decalina y mezclas de disolventes comerciales como Shellsol®, Exxsol®, Isopar®, tipos de Solvesso®, nafta disolvente y/o queroseno. En una realización preferida, el disolvente comprende al menos un 10% en peso, preferentemente un 20 a un 100% en peso, por ejemplo un 30 a un 90% en peso de componentes aromáticos. Las clases Shellsol® y Exxsol® se pueden obtener de Shell y ExxonMobil, respectivamente. La reacción se efectúa luego en el punto de ebullición del azeótropo.

En una realización preferida, la sal de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalquil)dicarboxílico (I) se usa en combinación con una diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico (II). Preferiblemente las porciones de ambas especies (I) y (II) en tales mezclas están entre 100:1 y 1:100, más preferiblemente entre 20:1 y 1:20, más preferiblemente entre 10:1 y 1:10 y de forma especialmente preferible entre 5:1 y 1:2 como por ejemplo entre 100:1 y 1:20, o entre 100:1 y 1:10, o entre 100:1 y 1:2, o entre 20:1 y 1:100, o entre 20:1 y 1:10, o entre 20:1 y 1:2, o entre 10:1 y 1:100, o entre 10:1 y 1:20, o entre 10:1 y 1:2, o entre 5:1 y 1:100, o entre 5:1 y 1:20, o entre 5:1 y 1:10.

Para la inhibición de hidratos gaseosos, las sales de diamidas de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalquil)dicarboxílico según la fórmula (I) son el componente más eficaz. Estas sales proporcionan un comportamiento mejorado como agente antiaglomerante de hidratos gaseosos frente a los aditivos según el estado de la técnica. Sin embargo, las sales pueden generarse igualmente in situ inyectando la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico según la fórmula (II) y el ácido carboxílico (V) por separado en el fluido que se vaya a tratar. En una realización alternativa, en fluidos ácidos, el ácido presente puede servir para convertir la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico (II) en su sal (I). Esto es aplicable para fluidos que tienen un pH por debajo de 8 y especialmente que tienen un pH de 7 o menos.

Para el uso como inhibidor de hidratos gaseosos según el tercer aspecto de la invención, el inhibidor de hidratos gaseosos según el primer aspecto de la invención se añade al sistema para inhibir la aglomeración de hidratos gaseosos. Preferiblemente, el inhibidor de hidratos se inyecta en el sistema que se va a inhibir en un punto y en

condiciones (p, T) en las que no se ha producido formación de hidratos o se ha producido muy poca. Un punto de inyección ejemplar para las operaciones de producción de petróleo es el fondo de la perforación cerca de la válvula de seguridad submarina controlada desde la superficie. Esto asegura que, durante un cierre, el producto pueda dispersarse por toda la zona donde se presentarán los hidratos. El tratamiento también puede producirse en otras zonas en la cabeza del pozo o el colector del conducto de descarga o en el conducto de descarga mismo, teniendo en cuenta la densidad del fluido inyectado. Si el punto de inyección está muy por encima del punto de formación de hidratos, entonces el inhibidor de hidratos se puede formular con un solvente que tenga una densidad lo suficientemente alta como para que el inhibidor se hunda en el conducto de descarga para recogerse en la interfase agua/aceite. Además, el tratamiento también se puede utilizar en tuberías o en cualquier parte del sistema donde exista la posibilidad de formación de hidratos.

En una realización preferida, el sistema a inhibir de la formación de hidratos gaseosos es un fluido de petróleo que es la mezcla de cantidades variables de agua/salmuera, petróleo crudo/condensado y gas natural. El fluido de petróleo puede contener varios niveles de salinidad. El fluido puede tener una salinidad de aproximadamente 0% a aproximadamente 25% o de aproximadamente 10% a aproximadamente 25% peso/peso (p/p) de sólidos disueltos totales (TDS). Los fluidos de petróleo en los que se aplica el inhibidor de hidratos gaseosos según el primer y segundo aspecto de la invención pueden estar contenidos en muchos tipos diferentes de aparatos, especialmente aquellos que transportan un medio acuoso de un lugar a otro. En una realización preferida, el fluido de petróleo está contenido en una tubería para petróleo y gas. En una realización preferida adicional, el fluido de petróleo a tratar puede estar contenido en refinerías, tales como recipientes de separación, unidades de deshidratación, canalizaciones para gas y tuberías.

Los inhibidores de hidratos gaseosos según el primer y segundo aspecto de la invención se usan generalmente en cantidades de entre 0,01 y 5,0% en volumen (basado en el volumen de la fase acuosa), correspondiente a 100-50.000 ppm en volumen, preferentemente de 0,02 a 1% en volumen. Estas cantidades se aplican también al método del cuarto aspecto.

Los inhibidores de hidratos gaseosos según la invención pueden usarse solos o en una formulación que contiene un disolvente y/u otras sustancias activas. Esto se aplica también al método del cuarto aspecto.

Para su uso como inhibidores de hidratos gaseosos según el tercer aspecto de la invención y para el método para inhibir la aglomeración de hidratos gaseosos según el cuarto aspecto de la invención, se utilizan preferentemente los inhibidores de hidratos gaseosos según el primer aspecto de la invención como una formulación en un solvente orgánico. Esto facilita el manejo de los inhibidores y, además, a menudo favorece la dispersión de los cristales de hidrato. En una primera realización, se prefiere particularmente un disolvente alcohólico tal como un alcohol mono-, di- y polihidroxilado soluble en agua o una mezcla de los mismos. Ejemplos de alcoholes adecuados son metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, butilglicol, glicerina y también se prefieren especialmente monoalcoholes oxetilados como 2-butoxietanol, isobutilglicol, butildiglicol y poliglicoles como dietilenglicol. El alcohol especialmente preferido es el 2-butoxietanol. En una realización preferida adicional, un hidrocarburo que contiene un grupo carbonilo tal como una cetona, por ejemplo, acetona, metiletilcetona (2-butanona), metilpropilcetona, metilisopropilcetona, metilbutilcetona, metilisobutilcetona (MIBK), diisobutilcetona (DIBK), ciclopentanona, ciclohexanona o una mezcla de las mismas, es un disolvente particularmente preferido. En una realización adicional, se ha demostrado que son ventajosos los hidrocarburos alifáticos, aromáticos y alquilaromáticos de punto de ebullición superior y sus mezclas. En particular, se utilizan disolventes o mezclas de disolventes aromáticos. Ejemplos de disolventes adecuados son decano, tolueno, xileno, dietilbenceno, naftaleno, tetralina, decalina y mezclas de disolventes comerciales como Shellsol®, Exxsol®, Isopar®, tipos de Solvesso®, gasóleo, nafta solvente y/o queroseno. En una realización preferida, el disolvente comprende al menos un 10% en peso, preferiblemente un 20 a un 100% en peso, por ejemplo un 30 a un 90% en peso de componentes aromáticos. Las clases Shellsol® y Exxsol® se pueden obtener de Shell y ExxonMobil, respectivamente. Otro disolvente preferido es el agua.

En una realización preferida, el inhibidor de hidratos gaseosos incluye una mayoría de disolvente. En otra realización preferida, el inhibidor de hidratos gaseosos incluye hasta un 50% en peso de un disolvente. Preferiblemente, el disolvente está presente en la formulación del inhibidor de hidratos gaseosos en una base ponderal de 0,01 a 50%, o de 0,1 a 40% o de 0,5 a 30 %, o incluso de 1,0 a 25%. En algunas realizaciones, un solvente está presente en de 1,5 a 20%, o de 2,0 a 15% o de 2,5 a 10% o incluso de 5 a 10%.

Un ejemplo de un aditivo inhibidor de hidratos gaseosos puede contener de 10 a 30 por ciento en peso de la sal de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalquil)dicarboxílico (I) descrita y de 70 a 90 por ciento en peso de un alcohol como el metanol. Otro ejemplo de un aditivo antiaglomerante inhibidor de hidratos gaseosos puede contener de 10 a 30 por ciento en peso de la sal de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalquil)dicarboxílico (I) y de 10 a 30 por ciento en peso de un inhibidor cinético polimérico, 20 a 40 por ciento en peso de agua y 20 a 40 por ciento en peso de etilenglicol.

Los inhibidores de hidratos gaseosos particularmente adecuados y, por lo tanto, una realización preferida de esta invención son mezclas de dos o más compuestos de fórmula general (II) y/o (I) que difieren en al menos una característica, p. ej. en la longitud de la cadena alquílica de R.

En una realización preferida adicional, los compuestos de la fórmula (II) y/o (I) se usan junto con uno o más polímeros que se sabe que inhiben la formación de hidratos para mejorar aún más el rendimiento de los aditivos según la invención, como por ejemplo, para reducir la tasa de dosificación global. Los inhibidores de hidratos adicionales preferidos son polímeros que tienen un esqueleto de carbono y enlaces amida en las cadenas laterales. Estos incluyen, en particular, homo- y copolímeros a base de vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, isopropilacrilamida, acrilolpirrolidina, N-acrilolmorfolina, N-acrilolpiperidina y/o N-metil-N-vinilacetamida y, opcionalmente, otros comonómeros aniónicos, catiónicos y neutros que tienen un doble enlace vinílico, como por ejemplo metacrilato de 2-dimetilaminoetilo, 1-olefinas, N-alkilacrilamidas, N-vinilacetamida, acrilamida, 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfonato de sodio (AMPS) o ácido acrílico.

También son adecuadas las mezclas con alquilpoliglicósidos, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa y también otras moléculas de tensioactivo iónico o iniónico.

Cuando se usan mezclas de diferentes inhibidores de hidratos gaseosos, las relaciones de concentración entre los inhibidores de hidratos gaseosos según la invención y los componentes mezclados están preferiblemente entre 90:10 y 10:90 por ciento en peso, más preferiblemente entre 75:25 y 25:75, y especialmente entre 60:40 y 40:60 como por ejemplo entre 90:10 y 25:75, o entre 90:10 y 40:60, o entre 75:25 y 10:90, o entre 75:25 y 40:60, o entre 60:40 y 10:90, o entre 60:40 y 25:75.

Habitualmente tales mezclas permiten una mayor reducción de la tasa de tratamiento del inhibidor de hidratos gaseosos según la invención y preferiblemente permiten una reducción de la tasa de dosificación global. Cuando los inhibidores de hidratos gaseosos según la invención se usan en una mezcla con inhibidores de hidratos gaseosos adicionales, la concentración total de los inhibidores mixtos es de 0,01 a 2% en peso o de 0,02 a 1% en peso, en la fase acuosa que se vaya a tratar.

Los inhibidores de hidratos gaseosos según la invención, al igual que sus mezclas con otros inhibidores de hidratos gaseosos, se pueden añadir a una mezcla multifásica que es propensa a la formación de hidratos en el curso de la extracción de petróleo crudo y gas natural o en el curso de la provisión de lodos de perforación utilizando equipos comunes como bombas de inyección o similares; como consecuencia de la buena solubilidad de los inhibidores según la invención, se produce una distribución rápida y uniforme del inhibidor en la fase acuosa o en la fase condensada que tiende a la formación de hidratos.

Todos los valores porcentuales se dan en porcentaje en peso a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplos

Método general para la preparación de diamidas de ácido N-alkil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalkil)dicarboxílico a partir de ácidos dicarboxílicos: Las cantidades de ácido dicarboxílico, amina grasa y, opcionalmente, disolvente proporcionadas en los protocolos de reacción siguientes se cargaron en un matraz de cinco bocas equipado con un condensador de destilación u, opcionalmente, una trampa Dean-Stark conectada con un condensador de reflujo, un agitador elevado, un termómetro interno y un tubo de entrada de nitrógeno. La temperatura de la mezcla se aumentó hasta 130°C mientras se agitaba suavemente. A medida que la temperatura se acercaba a 130°C, la mezcla se fundió lentamente hasta un líquido de color canela. Se continuaron el calentamiento y la agitación con eliminación continua de agua de la mezcla de reacción.

El progreso de la reacción se controló mediante valoración potenciométrica del índice de amina de partes alícuotas de la mezcla de reacción con ácido perclórico. El índice de amina se abrevia como AN. Se determinó por valoración potenciométrica de la muestra con ácido perclórico después de la dilución de la muestra con ácido acético. Cuando la valoración mostró $AN \leq 1$ mmol/g, se consideró que se había completado la formación del producto intermedio de imida cíclica. El producto de imida cíclica se caracterizó por espectroscopía 1H -NMR ($CDCl_3$, $\delta = 2,67$ ppm, singlete 4H).

La mezcla de reacción se enfrió hasta 80°C y se añadió a la mezcla de reacción una cantidad equimolar del diaminoalcano proporcionado en el protocolo respectivo. La mezcla de reacción se calentó hasta 120 - 130°C con agitación durante un máximo de 18 horas. El progreso de la reacción se siguió por medio de espectroscopía 1H -NMR. Cuando ya no eran visibles las señales de hidrógeno de cuatro anillos simétricos de la estructura de imida cíclica en $\delta = 2,67$ ppm en el espectro de 1H -NMR, la reacción se detuvo. La estructura de diamida asimétrica fue confirmada por 1H -RMN.

Ejemplo 1: Diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dimetilamino)propil]-succínico

Se usaron 100 g (0,85 mol) de ácido succínico, 156,96 g (0,85 mol) de dodecilamina y 86,85 g (0,85 mol) de N,N-dimetil-propano-1,3-diamina para obtener 298 g de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dimetilamino)propil]-succínico como un sólido parduzco.

Ejemplo 2: Diamida de ácido N-dodecil-N'-[6-(dimetilamino)hexil]-succínico

Se usaron 100 g (0,85 mol) de ácido succínico, 156,96 g (0,85 mol) de dodecilamina y 122,62 g (0,85 mol) de N,N-dimetil-hexano-1,6-diamina para obtener 330 g de diamida de ácido N-dodecil-N'-[6-(dimetilamino)hexil]-succínico como un sólido parduzco.

5 Ejemplo 3: Diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-succínico

Se usaron 100 g (0,85 mol) de ácido succínico, 156,96 g (0,85 mol) de dodecilamina y 158,40 g (0,85 mol) de N,N-dibutil-propano-1,3-diamina para obtener 379 g de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-succínico como un sólido parduzco.

Ejemplo 4: Diamida de ácido N-cocoil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-succínico

10 Se usaron 100 g (0,85 mol) de ácido succínico, 166,14 g (0,85 mol) de cocoilamina (AN = 287,15 mg KOH/g) y 158,40 g (0,85 mol) de N,N-dibutil-propano-1,3-diamina para obtener 374 g de diamida de ácido N-cocoil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-succínico como un sólido parduzco.

Ejemplo 5: Diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-málico

15 Se usaron 114 g (0,85 mol) de ácido málico, 156,96 g (0,85 mol) de dodecilamina y 158,40 g (0,85 mol) de N,N-dibutil-propano-1,3-diamina para obtener 392 g de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-málico como un sólido parduzco.

Ejemplo 6: Diamida de ácido N-cocoil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-málico

20 Se usaron 114 g (0,85 mol) de ácido málico, 166,14 g (0,85 mol) de cocoilamina (AN = 287,15 mg KOH/g) y 158,40 g (0,85 mol) de N,N-dibutil-propano-1,3-diamina para obtener 397 g de diamida de ácido N-cocoil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-málico en forma de un sólido parduzco.

Ejemplo 7: Diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-tartárico

Se usaron 127,58 g (0,85 mol) de ácido tartárico, 156,96 g (0,85 mol) de dodecilamina y 158,40 g (0,85 mol) de N,N-dibutil-propano-1,3-diamina para obtener 408 g de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-tartárico como un sólido parduzco.

25 Ejemplo 8: Diamida de ácido N-cocoil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-tartárico

Se usaron 127,58 g (0,85 mol) de ácido tartárico, 166,14 g (0,85 mol) de cocoilamina (AN = 287,15 mg KOH/g) y 158,40 g (0,85 mol) de N,N-dibutil-propano-1,3-diamina para obtener 400 g de diamida de ácido N-cocoil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-tartárico en forma de un sólido parduzco.

Ejemplo 9: Diamida de ácido N-dodecil-N'-[4-(dibutilamino)butil]-succínico

30 Se usaron 100 g (0,85 mol) de ácido succínico, 156,96 g (0,85 mol) de dodecilamina y 170,31 g (0,85 mol) de N,N-dibutil-butano-1,4-diamina para obtener 401 g de diamida de ácido N-dodecil-N'-[4-(dibutilamino)butil]-succínico como un sólido parduzco.

Ejemplo 10: Diamida de ácido N-dodecil-N'-[2-(dibutilamino)etil]-succínico

35 Se usaron 100 g (0,85 mol) de ácido succínico, 156,96 g (0,85 mol) de dodecilamina y 146,48 g (0,85 mol) de N,N-dibutil-etano-1,2-diamina para obtener 363 g de diamida de ácido N-dodecil-N'-[2-(dibutilamino)etil]-succínico como un sólido parduzco.

Ejemplo 11: Diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-ftálico

40 Se usaron 141,21 g (0,85 mol) de ácido ftálico, 156,96 g (0,85 mol) de dodecilamina y 158,40 g (0,85 mol) de N,N-dibutil-propano-1,3-diamina para obtener 407 g de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-ftálico como un sólido parduzco.

Ejemplo 12: Diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(1-piperidil)propil]-succínico

Se usaron 100 g (0,85 mol) de ácido succínico, 156,96 g (0,85 mol) de dodecilamina y 167,34 g (0,85 mol) de 3-piperidinopropilamina para obtener 301 g de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(1-piperidil)propil]-succínico como un sólido parduzco.

45

Ejemplo 13: Diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(4-metilpiperazin-1-il)-succínico

Se usaron 100 g (0,85 mol) de ácido succínico, 156,96 g (0,85 mol) de dodecilamina y 185,00 g (0,85 mol) de 3-(4-metilpiperazin-1-il)propilamina para obtener 301 g de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(4-metilpiperazin-1-il)-succínico como un sólido parduzco.

5 Ejemplo 14: Diamida de ácido N-dodecil-N-metil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-succínico

Se usaron 100 g (0,85 mol) de ácido succínico, 169,47 g (0,85 mol) de N-metildodecilamina y 158,40 g (0,85 mol) de N,N-dibutil-propano-1,3-diamina para obtener 390 g de diamida de ácido N-dodecil-N-metil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-succínico como un sólido parduzco.

Ejemplo 15: Diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-malónico

10 Se usaron 100 g (0,96 mol) de ácido malónico, 177,94 g (0,96 mol) de dodecilamina y 178,88 g (0,96 mol) de N,N-dibutil-propano-1,3-diamina para obtener 450 g de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-malónico como un sólido parduzco.

Ejemplo 16: N-[3-(Dibutilamino)-propil]-N'-dodecil-succinamida; preparación en xileno

15 Se usaron 100 g (0,85 mol) de ácido succínico, 156,96 g (0,85 mol) de dodecilamina, 415 g de xileno y 158,40 g (0,85 mol) de N,N-dibutil-propano-1,3-diamina para obtener 379 g de una solución de sustancia activa al 50% de N-[3-(dibutilamino)-propil]-N'-dodecil-succinamida en xileno.

Método general para la preparación de sales de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalquil)dicarboxílico:

20 Se cargó un matraz de reacción equipado con agitador elevado, condensador de reflujo y termómetro con cantidades equimolares de una diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico sintetizada en los ejemplos 1 a 16, el disolvente y el ácido dados en los ejemplos 17 a 35. La temperatura del aparato se aumentó hasta 50°C y la mezcla se agitó suavemente durante 2 horas.

Ejemplo 17: Acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-succínico

25 Se usaron 100 g (0,22 mol) de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-succínico según el ejemplo 3, 15,66 g (0,22 mol) de ácido acrílico y 115,66 g de metanol para obtener 231,32 g de una solución de sustancia activa al 50% de acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-succínico en metanol.

Ejemplo 18: Acetato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-succínico

Se usaron 100 g (0,22 mol) de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-succínico según el ejemplo 3, 12,99 g (0,22 mol) de ácido acético y 112,99 g de metanol para obtener 126 g de una solución de sustancia activa al 50% de acetato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-succínico en metanol.

30 Ejemplo 19: Dodecanoato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-succínico

Se usaron 100 g (0,22 mol) de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-succínico según el ejemplo 3, 44,07 g (0,22 mol) de ácido dodecanoico y 144,07 g de metanol para obtener 288,14 g de una solución de sustancia activa al 50% de dodecanoato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-succínico en metanol.

Ejemplo 20: Cocoato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-succínico

35 Se usaron 100 g (0,22 mol) de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-succínico según el ejemplo 3, 48,04 g (0,22 mol) de ácido graso de coco y 148,04 g de metanol para obtener 296,08 g de una solución de sustancia activa al 50% de cocoato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-succínico en metanol.

Ejemplo 21: Acrilato de diamida de ácido N-cocoil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-succínico

40 Se usaron 100 g (0,21 mol) de diamida de ácido N-cocoil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-succínico según el ejemplo 4, 15,13 g (0,21 mol) de ácido acrílico y 115,13 g de metanol para obtener 130,26 g de una solución de sustancia activa al 50% de acrilato de diamida de ácido N-cocoil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-succínico en metanol.

Ejemplo 22: Acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-succínico

45 Se usaron 100 g (0,11 mol) de solución de sustancia activa al 50% de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-succínico en xileno según el ejemplo 15 y 7,83 g (0,11 mol) de ácido acrílico para obtener 107,83 g de una solución de sustancia activa al 50% de acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-succínico en xileno.

Ejemplo 23: Acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-málico

Se usaron 100 g (0,21 mol) de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-málico según el ejemplo 5, 15,34 g (0,21 mol) de ácido acrílico y 115,34 g de metanol para obtener 230,68 g de una solución de sustancia activa al 50% de acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-málico en metanol.

5 Ejemplo 24: Acrilato de diamida de ácido N-cocoil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-málico

Se usaron 100 g (0,22 mol) de diamida de ácido N-cocoil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-málico según el ejemplo 6, 15,85 g (0,22 mol) de ácido acrílico y 115,85 g de metanol para obtener 231,7 g de una solución de sustancia activa al 50% de acrilato de diamida de ácido N-cocoil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-málico en metanol.

Ejemplo 25: Acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-tartárico

10 Se usaron 100 g (0,21 mol) de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-tartárico según el ejemplo 7, 15,34 g (0,21 mol) de ácido acrílico y 115,34 g de metanol para obtener 230,68 g de una solución de sustancia activa al 50% de diamida acrilato de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-tartárico en metanol.

Ejemplo 26: Acrilato de diamida de ácido N-cocoil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-tartárico

15 Se usaron 100 g (0,23 mol) de diamida de ácido N-cocoil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-tartárico según el ejemplo 8, 16,57 g (0,23 mol) de ácido acrílico y 116,57 g de metanol para obtener 233,14 g de una solución de sustancia activa al 50% de acrilato de diamida de ácido N-cocoil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-tartárico en metanol.

Ejemplo 27: Acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[4-(dibutilamonio)butil]-succínico

20 Se usaron 100 g (0,26 mol) de diamida de ácido N-dodecil-N'-[4-(dibutilamino)butil]-succínico según el ejemplo 9, 18,72 g (0,26 mol) de ácido acrílico y 118,72 g de metanol para obtener 237,44 g de una solución de sustancia activa al 50% de acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[4-(dibutilamonio)butil]-succínico en metanol.

Ejemplo 28: Acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[2-(dibutilamonio)etil]-succínico

Se usaron 100 g (0,23 mol) de diamida de ácido N-dodecil-N'-[2-(dibutilamino)etil]-succínico según el ejemplo 10, 16,38 g (0,23 mol) de ácido acrílico y 116,38 g de metanol para obtener 232,77 g de una solución de sustancia activa al 50% de acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[2-(dibutilamonio)etil]-succínico en metanol.

25 Ejemplo 29: Acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dimetilamonio)propil]-succínico

Se usaron 100 g (0,27 mol) de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dimetilamino)propil]-succínico según el ejemplo 1, 19,48 g (0,23 mol) de ácido acrílico y 119,48 g de metanol para obtener 238,96 g de una solución de sustancia activa al 50% de acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dimetilamonio)propil]-succínico en metanol.

Ejemplo 30: Acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[6-(dimetilamonio)hexil]-succínico

30 Se usaron 100 g (0,25 mol) de diamida de ácido N-dodecil-N'-[6-(dimetilamino)hexil]-succínico según el ejemplo 2, 17,50 g (0,23 mol) de ácido acrílico y 117,50 g de metanol para obtener 235 g de una solución de sustancia activa al 50% de acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[6-(dimetilamonio)hexil]-succínico en metanol.

Ejemplo 31: Acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(1-piperidilio)propil]-succínico

35 Se usaron 100 g (0,24 mol) de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(1-piperidil)propil]-succínico según el ejemplo 12, 17,58 g (0,24 mol) de ácido acrílico y 117,58 g de metanol para obtener 235,16 g de una solución de sustancia activa al 50% de acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(1-piperidilio)propil]-succínico en metanol.

Ejemplo 32: Acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(4-metilpiperazin-1-ilio)-succínico

40 Se usaron 100 g (0,23 mol) de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(4-metilpiperazin-1-il)-succínico según el ejemplo 13, 16,56 g (0,23 mol) de ácido acrílico y 116,56 g de metanol para obtener 233,12 g de una solución de sustancia activa al 50% de acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(4-metilpiperazin-1-ilio)-succínico en metanol.

Ejemplo 33: Acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-ftálico

Se usaron 100 g (0,20 mol) de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-ftálico según el ejemplo 11, 14,40 g (0,20 mol) de ácido acrílico y 114,40 g de metanol para obtener 228,8 g de una solución de sustancia activa al 50% de acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-ftálico en metanol.

45 Ejemplo 34: Acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N-metil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-succínico

Se usaron 100 g (0,21 mol) de diamida de ácido N-dodecil-N-metil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-succínico según el ejemplo 14, 15,39 g (0,21 mol) de ácido acrílico y 115,39 g de metanol para obtener 130,78 g de una solución de

sustancia activa al 50% de diamida acrilato de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-succínico en metanol.

Ejemplo 35: Acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-malónico

- 5 Se usaron 100 g (0,22 mol) de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamino)propil]-malónico según el ejemplo 15, 16,37 g (0,22 mol) de ácido acrílico y 116,37 g de metanol para obtener 232,74 g de una solución de sustancia activa al 50% de acrilato de diamida de ácido N-dodecil-N'-[3-(dibutilamonio)propil]-malónico en metanol.

Tabla 1: Caracterización de los inhibidores probados

Ejemplo	R	A	B	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	M ⁻
17	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	acrilato
18	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	acetato
19	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	dodecanoato
20	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	cocoato
21	C ₈ H ₁₇ - C ₁₈ H ₃₇	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	acrilato
22	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	acrilato
23	C ₁₂ H ₂₅	CH(OH)-CH ₂	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	acrilato
24	C ₈ H ₁₇ - C ₁₈ H ₃₇	CH(OH)-CH ₂	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	acrilato
25	C ₁₂ H ₂₅	CH(OH)-CH(OH)	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	acrilato
26	C ₈ H ₁₇ - C ₁₈ H ₃₇	CH(OH)-CH(OH)	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	acrilato
27	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₄ H ₈	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	acrilato
28	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	acrilato
29	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	CH ₃	CH ₃	H	H	acrilato
30	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₆ H ₁₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	acrilato
31	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	1-piperidilo		H	H	acrilato
32	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	H	4-metil-piperazin-1-ilo		H	H	acrilato
33	C ₁₂ H ₂₅	C ₆ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	acrilato
34	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	acrilato
35	C ₁₂ H ₂₅	CH ₂	C ₃ H ₆	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	acrilato

- 10 Para evaluar el rendimiento de las sales de diamida de ácido N-alkil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalkil)dicarboxílico (I) actualmente divulgadas como inhibidores de hidratos gaseosos en dosis bajas, se usó un ensayo de celda oscilante. La prueba de celda oscilante es una prueba de uso común en la técnica para evaluar el rendimiento de la química antiaglomerante. Brevemente, los aditivos se evalúan basándose en su capacidad para minimizar eficazmente el tamaño de los aglomerados de partículas de hidratos y luego dispersar esas partículas en la fase de hidrocarburo. Los resultados se clasificaron como "aprobado" o "fallido" basándose en si se detectaron bloqueos por hidratos. El

rendimiento se evaluó determinando la dosis eficaz mínima (MED) requerida para registrarse como "aprobado" en la prueba de celda oscilante. Las dosificaciones eficaces (MED) se seleccionaron para salmuera de NaCl al 5,0% en peso a un corte de agua de 50, respectivamente, 60% en volumen y 138 bar a 4°C.

El aparato ("bastidor") de celdas oscilantes está comprendido por una pluralidad de tubos de zafiro, cada uno colocado dentro de una jaula de soporte de acero inoxidable. Cada tubo de zafiro y jaula de acero ensamblados (en lo sucesivo denominados celda oscilante) normalmente se carga con fluidos que contienen una fase fluida de hidrocarburo y una fase de salmuera, junto con una bola de acero inoxidable para mezclar. La celda oscilante puede soportar presiones de hasta 200 bar (2900 psi). La celda oscilante, una vez cargada con los fluidos, se monta en el bastidor con inyección de gas y control de presión. Durante la prueba, a medida que los gases se enfriaban y se formaban hidratos, el gas consumido se sustituyó mediante una bomba de jeringa de alta presión para mantener el sistema a presión constante.

El bastidor se cargó con 10 celdas oscilantes en una configuración de 2x5 (dos celdas de ancho y 5 celdas de alto). La posición central en el bastidor (entre ambas celdas) se fijó y se le permitió girar mientras que las posiciones exteriores en el bastidor se movieron verticalmente hacia arriba y hacia abajo. Este movimiento vertical permitió que las celdas oscilantes giraran en una posición de ángulo positivo o negativo. La bola de acero colocada dentro del tubo de zafiro se movía de un extremo a otro de la celda durante un movimiento oscilante. El bastidor oscilaba hacia arriba y hacia abajo a una velocidad de aproximadamente 5 ciclos completos (hacia arriba y hacia abajo) cada minuto. El bastidor estaba contenido además dentro de un baño de temperatura controlada unido a un enfriador con control de temperatura de -10°C a 60°C.

Las celdas oscilantes se llenaron con tres componentes: hidrocarburo, fase acuosa y gas. En primer lugar, cada tubo oscilante de zafiro se llenó con 5 ml de dodecano y 5 ml de salmuera de NaCl al 5 % (corte de agua 50% en volumen), respectivamente, 4 ml de dodecano y 6 ml de salmuera de NaCl al 5% (corte de agua 60% en volumen) para una carga total de líquido del 50% del volumen total del tubo (20 ml en total). El inhibidor se añadió como una solución de sustancia activa al 50% en peso a tasas de dosis en porcentaje, por volumen de agua (% en volumen). Se usó gas de Green Canyon para esta prueba con su composición dada en la Tabla 2.

Tabla 2: Composición del gas de Green Canyon

Nombre del componente	Símbolo químico	Cantidad (mol-%)
Nitrógeno	N ₂	0,14
Dióxido de carbono	CO ₂	0
Metano	C ₁	87,56
etano	C ₂	7,6
Propano	C ₃	3
i-butano	i-C ₄	0,5
n-butano	n-C ₄	0,8
i-pentano	i-C ₅	0,2
n-pentano	n-C ₅	0,2

Procedimiento de prueba de celdas oscilantes:

A. Etapas previas a la prueba: Una vez que se ha cargado el bastidor con las celdas oscilantes que contienen fluido hidrocarbonado y salmuera, las celdas oscilantes se evacúan con una bomba de vacío durante 15 a 20 minutos. Durante la evacuación, se aumenta la temperatura del baño hasta la temperatura de prueba inicial de 49°C. Una vez que el baño ha alcanzado los 49°C, las celdas y la bomba de jeringa se presurizan con gas de Green Canyon a 138 bar y la bomba de jeringa se enciende para mantener la presión durante la saturación inicial.

B. Etapa de saturación: el aparato se configura para oscilar a 5 oscilaciones por minuto durante 2 horas para garantizar que los fluidos hidrocarbonados y la salmuera cargados en la celda se hayan saturado con gas. Esta

prueba se realiza a presión constante y la bomba de jeringa permanece encendida y ajustada a 138 bar durante el resto de la prueba.

- C: Etapa de enfriamiento: mientras se mantiene una velocidad de oscilación de 5 oscilaciones por minuto, el sistema se enfría de 49°C a 4°C durante 6 horas.
- 5 D. Etapa de mezclado en estado estacionario antes del cierre: A la temperatura constante de 4°C, el aparato se mantiene oscilando a 5 oscilaciones por minuto durante 12 horas para garantizar la formación completa de hidratos.
- E. Etapa de cierre: El aparato se ajusta para que deje de oscilar y para que la posición de la celda quede horizontal y se mantiene a una temperatura constante de 4°C durante 12 horas.
- 10 F. Etapa de mezclado en estado estacionario después del cierre: Al finalizar el período de cierre, el aparato se reinicia a la velocidad de 5 oscilaciones por minuto a la temperatura constante de 4°C durante 4 horas.
- G. Finalización de la prueba: al finalizar el experimento, el aparato se ajusta para que deje de oscilar y las celdas se ajustan con una inclinación negativa para mantener los fluidos alejados de la compuerta de inyección de gas. El baño enfriador se ajusta a 49°C para fundir los hidratos formados y permitir la despresurización y la limpieza.
- 15

Para determinar el rendimiento relativo de cada inhibidor o tasa de dosis de inhibidor, se realizaron observaciones visuales durante el período de cierre y se correlacionaron con una interpretación del tiempo requerido para que la bola dentro de la celda viaje entre dos sensores magnéticos. Cada experimento se realizó por duplicado para confirmar la reproducibilidad. La Tabla 3 a continuación muestra los resultados de algunas de las pruebas de celdas oscilantes.

20 A modo de comparación, se probaron las siguientes sustancias según el estado de la técnica.

C1: Acrilato de N-[3-(dibutilamonio)propil]-cocoilamida según el documento WO 2005/042675

C2: El producto de reacción de N-(3-dibutilamino-propil)-N'-octadecil-propanamida con ácido acrílico según el documento WO 2016/069987.

25 C3: Metilsulfato de N-(2-dibutil-2-metilamonio-etil)-tetrapropilenosuccinato según el ejemplo 5 del documento US 2004/163306

Tabla 3: Resultados de la prueba como antiaglomerante con un corte de agua de 50 % en volumen

Prueba	Inhibidor	MED (% en volumen)
T1	Ejemplo 17	0,2%
T2	Ejemplo 18	0,4%
T3	Ejemplo 19	0,3%
T4	Ejemplo 20	0,3%
T5	Ejemplo 21	0,3%
T6	Ejemplo 22	0,6%
T7	Ejemplo 23	0,6%
T8	Ejemplo 24	0,6%
T9	Ejemplo 25	0,6%
T10	Ejemplo 26	0,6%
T11	Ejemplo 27	0,4%

ES 2 920 701 T3

Prueba	Inhibidor	MED (% en volumen)
T12	Ejemplo 28	0,4%
T13	Ejemplo 29	0,6%
T14	Ejemplo 30	0,6%
T15	Ejemplo 31	0,4%
T16	Ejemplo 32	0,5%
T17	Ejemplo 33	0,6%
T18	Ejemplo 34	0,4%
T19	Ejemplo 35	0,5%
T20 (comp.)	Ejemplo C1	0,7%
T21 (comp.)	Ejemplo C2	0,8%
T22 (comp.)	Ejemplo C3	0,9%

MED = dosis eficaz mínima; comp. = comparativo, no según la invención.

Tabla 4: Resultados de la prueba como antiaglomerante con un corte de agua de 60% en volumen

Prueba	Inhibidor	MED (%-vol.)
T23	Ejemplo 17	0,3%
T24	Ejemplo 18	0,5%
T25	Ejemplo 19	0,5%
T26	Ejemplo 20	0,4%
T27	Ejemplo 21	0,4%
T28	Ejemplo 22	0,7%
T29	Ejemplo 23	0,7%
T30	Ejemplo 24	0,8%
T31	Ejemplo 25	0,8%
T32	Ejemplo 26	0,7%
T33	Ejemplo 27	0,5%
T34	Ejemplo 28	0,6%

T35	Ejemplo 29	0,9%
T36	Ejemplo 30	0,8%
T37	Ejemplo 31	0,5%
T38	Ejemplo 32	0,7%
T39	Ejemplo 33	0,7%
T40	Ejemplo 34	0,6%
T41	Ejemplo 35	0,7%
T42 (comp.)	Ejemplo C1	1,1%
T43 (comp.)	Ejemplo C2	1,2%
T44 (comp.)	Ejemplo C3	1,5%

MED = dosis efectiva mínima; comp. = comparativo, no según la invención.

En otro conjunto de pruebas, la temperatura se ajustó a 4°C y se midió el tiempo en horas para que se formaran los hidratos en condiciones isobáricas utilizando la misma tasa de dosis de 0,6% en volumen para todos los productos (tiempo de inducción)

5

Tabla 5: Tiempos de inducción a 4°C

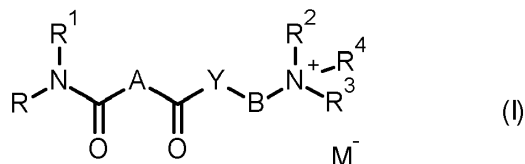
Prueba	Inhibidor	Tiempo de inducción (horas)
T44	Ejemplo 17	20
T45	Ejemplo 18	12
T46	Ejemplo 19	12
T47	Ejemplo 20	15
T48	Ejemplo 21	16
T49	Ejemplo 22	12
T50	Ejemplo 23	10
T51	Ejemplo 24	12
T52	Ejemplo 25	12
T53	Ejemplo 26	10
T54	Ejemplo 27	12
T55	Ejemplo 28	12

T56	Ejemplo 29	9
T57	Ejemplo 30	10
T58	Ejemplo 31	13
T59	Ejemplo 32	10
T60	Ejemplo 33	12
T61	Ejemplo 34	15
T62	Ejemplo 35	18
T63 (comp.)	Ejemplo C1	3
T64 (comp.)	Ejemplo C2	2
T65 (comp.)	Ejemplo C3	3

Como puede verse a partir de los resultados de las pruebas anteriores, los productos según la invención muestran un rendimiento mejorado sobre los inhibidores de hidratos gaseosos según el estado de la técnica. Requieren tasas de dosificación más bajas incluso en cortes de agua elevados y permiten tiempos de cierre más prolongados.

REIVINDICACIONES

1. Un inhibidor de hidratos gaseosos que comprende una sal de diamida de ácido N-alkil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalkyl)dicarboxílico representada por la fórmula (I)



5 donde

R es un grupo alquilo o alquénilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono,

R¹ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₂₂ o un grupo alquénilo C₃ a C₂₂,

10 R² y R³ son cada uno independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o juntos forman un anillo opcionalmente sustituido que tiene de 5 a 10 átomos en el anillo, en donde el anillo puede llevar hasta 3 sustituyentes,

R⁴ es hidrógeno,

A es un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene de 1 a 18 átomos de carbono,

B es un grupo alquénico que tiene de 2 a 6 átomos de carbono,

Y es NR⁵,

15 R⁵ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₂₂ o un grupo alquénico C₃ a C₂₂, y

M es un anión.

2. Un inhibidor de hidratos gaseosos según la reivindicación 1, en el que R¹ es hidrógeno o metilo.

3. Un inhibidor de hidratos gaseosos según la reivindicación 1 y/o 2, en el que R¹ es hidrógeno.

20 4. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R² y R³ son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

5. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R² y R³ son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene 4 o 5 átomos de carbono.

6. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en el que R² y R³ son cada uno independientemente un grupo alquilo lineal.

25 7. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en el que R² y R³ son iguales.

8. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en el que R⁵ es hidrógeno.

9. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, en el que R es un grupo alquilo o alquénico que tiene de 10 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 14 átomos de carbono.

30 10. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, en el que A es un grupo alquénico que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.

11. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, en el que A es un grupo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

12. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 a 11, en el que B es un grupo alquénico que tiene 2, 3 o 4 átomos de carbono,

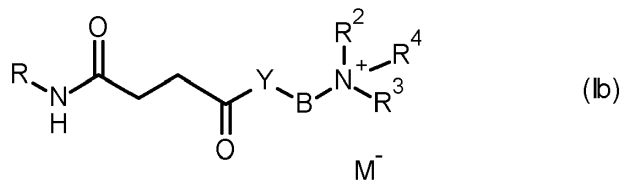
35 13. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 a 12, en el que B es un grupo etileno que tiene la fórmula -CH₂-CH₂- o un grupo propileno que tiene la fórmula -CH₂-CH₂-CH₂-.

14. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 a 13, en el que M⁻ se selecciona de sulfato, sulfuro, carbonato, bicarbonato, nitrato, los halogenuros y los carboxilatos.

40 15. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 a 14, en el que M⁻ es un anión carboxilato.

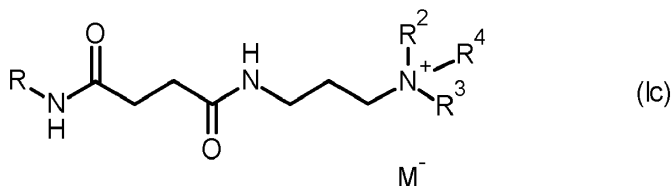
16. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 a 15, en el que M^- es el anión de un ácido monocarboxílico que tiene de 1 a 22 átomos de carbono.

17. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1, 4 - 9, 12 - 16, en donde el inhibidor de hidratos gaseosos corresponde a la fórmula (Ib)



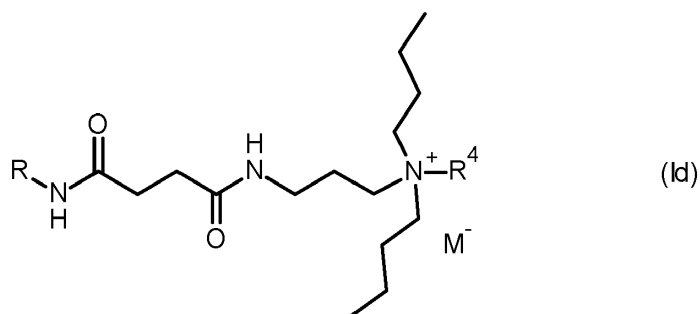
5

18. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1, 4 - 7, 9, 14 - 16, en donde el inhibidor de hidratos gaseosos corresponde a la fórmula (Ic)

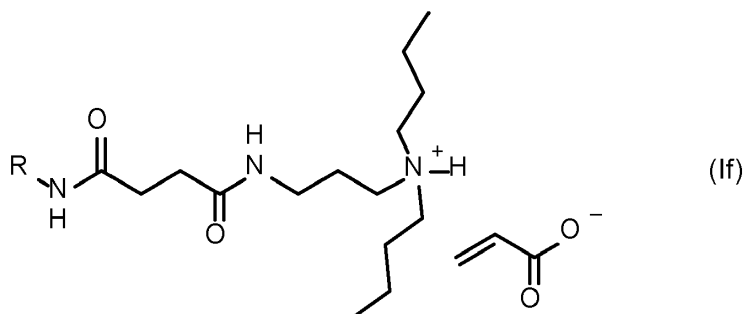


19. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1, 9, 14 - 16, en donde el inhibidor de hidratos gaseosos corresponde a la fórmula (Id)

10

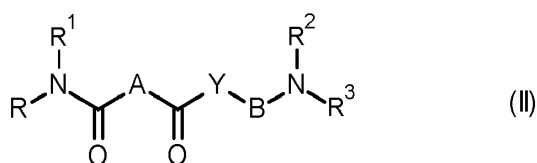


20. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 o 9, en donde el inhibidor de hidratos gaseosos corresponde a la fórmula (If)



21. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 a 20, en donde el inhibidor de hidratos gaseosos comprende una sal de diamida de ácido N-alkil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalquil)dicarboxílico según la fórmula (I) y su base correspondiente que es una diamida de ácido N-alkil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico según la fórmula (II)

15



20 donde

R es un grupo alquilo o alquenilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono,

R¹ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₂₂ o un grupo alquenilo C₃ a C₂₂,

5 R² y R³ son cada uno independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o juntos forman un anillo opcionalmente sustituido que tiene de 5 a 10 átomos en el anillo, en donde el anillo puede llevar hasta 3 sustituyentes,

A es un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene de 1 a 18 átomos de carbono,

B es un grupo alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono,

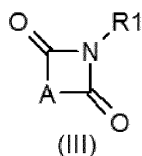
Y es NR⁵, y

R⁵ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₂₂ o un grupo alquenilo C₃ a C₂₂.

10 22. Un inhibidor de hidratos gaseosos según una o más de las reivindicaciones 1 a 21, en donde el inhibidor de hidratos gaseosos contiene un disolvente orgánico.

23. Un procedimiento para sintetizar un compuesto según una o más de las reivindicaciones 1 a 22, en donde el procedimiento comprende:

15 i) la condensación de un ácido dicarboxílico con una amina grasa para formar un producto intermedio de imida cíclica según la fórmula (III)



donde A y R¹ tienen los significados dados anteriormente,

20 ii) una reacción de apertura del anillo del producto intermedio de imida cíclica de fórmula (III) con una N,N-dialquilaminoalquilenamina para formar la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico representada por la fórmula (II), y

iii) reacción de (II) con un ácido para formar la sal de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalquil)dicarboxílico representada por la fórmula (I).

24. Un procedimiento para sintetizar un compuesto según una o más de las reivindicaciones 1 a 22, en donde el procedimiento comprende:

25 i) la condensación de un ácido dicarboxílico con una N,N-dialquilaminoalquilenamina para formar las correspondientes mono- y/o dicarboxamidas y/o dicarboximida cíclica,

ii) llevar a cabo una reacción de apertura de anillo de las mono- y/o dicarboxamidas y/o dicarboximida cíclica con una amina grasa para formar la diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilaminoalquil)dicarboxílico representada por la fórmula (II), y

30 iii) reacción de (II) con un ácido para formar la sal de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalquil)dicarboxílico representada por la fórmula (I).

25. Un procedimiento para sintetizar un compuesto según una o más de las reivindicaciones 23 o 24, en el que el ácido dicarboxílico tiene la fórmula



35 donde A es un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene de 1 a 18 átomos de carbono.

26. Un procedimiento para sintetizar un compuesto según una o más de las reivindicaciones 23 - 25, en el que la amina grasa es una amina primaria o secundaria de fórmula



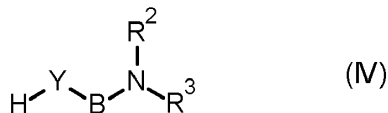
donde

40 R es un grupo alquilo o alquenilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono y

R¹ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₂₂ o un grupo alquenilo C₃ a C₂₂

27. Un procedimiento según la reivindicación 26, en el que R¹ es hidrógeno.

28. Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 23 a 27, en el que la N,N-dialquilaminoalquilenamina corresponde a la fórmula (IV)



5 donde

R² y R³ son cada uno independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o juntos forman un anillo opcionalmente sustituido que tiene de 5 a 10 átomos en el anillo, en donde el anillo puede llevar hasta 3 sustituyentes,

B es un grupo alquilenos que tiene de 2 a 6 átomos de carbono,

10 Y es NR⁵, con R⁵ siendo hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₂₂ o un grupo alqueno C₃ a C₂₂.

29. Un procedimiento según la reivindicación 28, en el que R⁵ es hidrógeno.

30. Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 23 a 29, en el que el ácido es un ácido orgánico.

31. Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 23 a 30, en el que el ácido es un ácido carboxílico que tiene de 1 a 22 átomos de carbono.

15 32. Uso de un compuesto según una o más de las reivindicaciones 1 a 22 como antiaglomerante para hidratos gaseosos.

33. Uso según la reivindicación 32, en el que la tasa de dosificación del compuesto según una o más de las reivindicaciones 1 a 22 está entre 0,01 y 5% en volumen basado en el volumen de la fase acuosa.

20 34. Un método para inhibir la aglomeración de hidratos gaseosos que comprende la adición de un compuesto según una o más de las reivindicaciones 1 a 22 a un fluido que contiene gas y agua.

35. Un método según la reivindicación 34, en el que la tasa de dosificación del compuesto según una o más de las reivindicaciones 1 a 22 está entre 0,01 y 5% en volumen basado en el volumen de la fase acuosa.

36. Un fluido que contiene gas, agua y petróleo y una sal de diamida de ácido N-alquil-N'-(N'',N''-dialquilamonioalquil)dicarboxílico de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.