



(51) МПК

C07C 237/20 (2006.01)

C07C 237/22 (2006.01)

C07C 279/14 (2006.01)

C07C 309/14 (2006.01)

C07C 323/59 (2006.01)

C07D 207/16 (2006.01)

C07D 233/61 (2006.01)

C10L 3/10 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C07C 237/20 (2023.05); C07C 237/22 (2023.05); C07C 279/14 (2023.05); C07C 309/14 (2023.05); C07C 323/59 (2023.05); C07D 207/16 (2023.05); C07D 233/61 (2023.05); C10L 3/10 (2023.05)

(21)(22) Заявка: 2022131679, 05.12.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.12.2022Дата регистрации:
21.06.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.12.2022

(45) Опубликовано: 21.06.2023 Бюл. № 18

Адрес для переписки:

420008, Рес. Татарстан, г. Казань, ул.
Кремлевская, 18, кор. 1, ФГАОУ ВО КФУ,
Назмиев Ильдар Анасович

(72) Автор(ы):

Варфоломеев Михаил Алексеевич (RU),
Павельев Роман Сергеевич (RU),
Семенов Матвей Егорович (RU),
Гайнуллин Шамиль Эдуардович (RU),
Казакова Полина Юрьевна (RU)

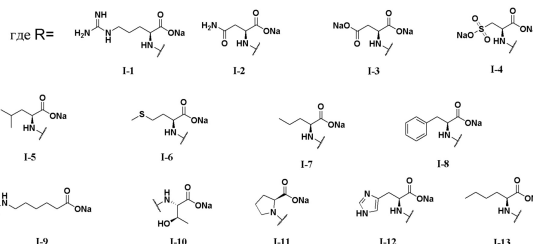
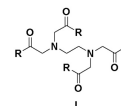
(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Казанский (Приволжский)
федеральный университет" (ФГАОУ ВО
КФУ) (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: ВНАТТАСНАРДЖЕЕ G. et al., Amino
Acids as Kinetic Promoters for Gas Hydrate
Applications: A Mini Review, ENERGY &
FUELS, 2021, 35(9), pp. 7553-7571 doi:10.1021/
acs.energyfuels.1c00502. RU 2755790 C1,
21.09.2021. KR 101360738 B1, 11.02.2014. CN
103466547 A, 25.12.2013.

(54) Промоторы гидратообразования на основе амидов аминокислот и этилендиаминтетрауксусной кислоты

(57) Реферат:

Изобретение относится к химии комплексонов, а именно к новым промоторам гидратообразования, являющимся амидами этилендиаминтетрауксусной кислоты формулы I. В указанной формуле R представляет собой I-1 - I-13. Соединения могут найти применение в нефтегазовой отрасли в процессах добычи, транспортировки и хранения природного газа. 3 ил., 15 пр.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 237/20 (2006.01)
C07C 237/22 (2006.01)
C07C 279/14 (2006.01)
C07C 309/14 (2006.01)
C07C 323/59 (2006.01)
C07D 207/16 (2006.01)
C07D 233/61 (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C07C 237/20 (2023.05); C07C 237/22 (2023.05); C07C 279/14 (2023.05); C07C 309/14 (2023.05); C07C 323/59 (2023.05); C07D 207/16 (2023.05); C07D 233/61 (2023.05); C10L 3/10 (2023.05)

(21)(22) Application: 2022131679, 05.12.2022

(24) Effective date for property rights:
05.12.2022Registration date:
21.06.2023

Priority:

(22) Date of filing: 05.12.2022

(45) Date of publication: 21.06.2023 Bull. № 18

Mail address:

420008, Res. Tatarstan, g. Kazan, ul. Kremlevskaya,
18, kor. 1, FGAOU VO KFU, Nazmiev Ildar
Anasovich

(72) Inventor(s):

Varfolomeev Mikhail Alekseevich (RU),
Pavelev Roman Sergeevich (RU),
Semenov Matvei Egorovich (RU),
Gainullin Shamil Eduardovich (RU),
Kazakova Polina Iurevna (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Kazanskii (Privolzhskii)
federalnyi universitet» (FGAOU VO KFU) (RU)

(54) HYDRATE PROMOTERS BASED ON AMINO ACID AMIDES AND ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC ACID

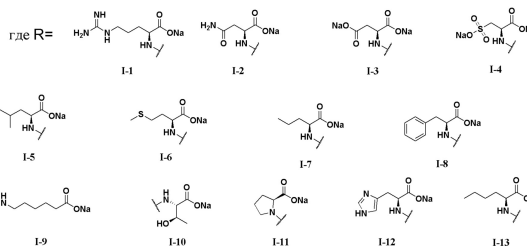
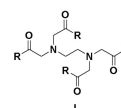
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the chemistry of complexones, namely to new promoters of hydrate formation, which are amides of ethylenediaminetetraacetic acid of formula I. In this formula, R represents I-1 - I-13.

EFFECT: compounds can be used in the oil and gas industry in the production, transportation and storage of natural gas.

1 cl, 3 dwg, 15 ex

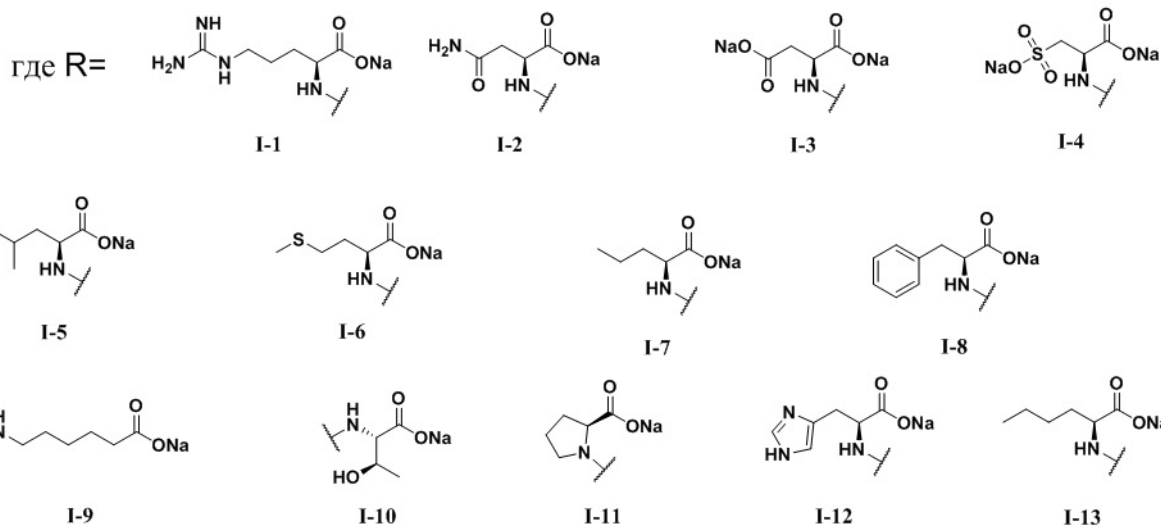
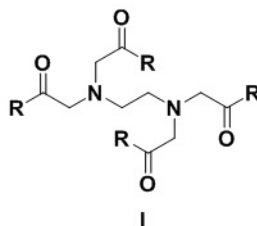


RU 2 798 318 C1

C1 2 798 318 RU

Изобретение относится к химии комплексонов, а именно к новым соединениям на основе амидов аминокислот и этилендиаминтетрауксусной кислоты общей формулы I, обладающим способностью промотировать образование газовых гидратов.

Соединения могут найти применение в нефтегазовой отрасли в процессах добычи, транспортировки и хранения природного газа.



Природный газ, являясь самым экологически чистым ископаемым топливом, играет огромную роль в удовлетворении глобального спроса на энергию, обеспечивая 24% ее мирового потребления [H.P. Veluswamy, A. Kumar, Y. Seo, J.D. Lee, P. Linga, *A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates, Applied Energy, 216, 262-285, 2018.*]. Использование природного газа для выработки электроэнергии приводит к снижению выбросов CO₂ примерно на 50% и 33% по сравнению с

использованием угля и нефти, соответственно [Leveraging natural gas to reduce greenhouse gas emissions, *Center for climate and energy solutions, June, 2013.*]. Учитывая тот факт, что по прогнозам потребность в природном газе до 2040 года будет расти со скоростью 2% в год, встает актуальный вопрос эффективного способа его хранения и транспортировки. На сегодняшний день известны несколько подходов в решении данной задачи. Наиболее распространенным подходом является транспорт через газопровод, который не всегда практичен, учитывая расстояние до места назначения и его доступность. В качестве другого известного подхода к транспортировке и хранению газа можно обозначить технологию сжатого природного газа. Недостатками этого подхода являются проблемы безопасности и низкая емкость хранилищ.

Адсорбированный природный газ - это еще один возможный подход к транспортировке и хранению газа путем адсорбции на сорбентах, таких как углеродные нанотрубки, графен, металлоорганические каркасы и т.д. Однако такие факторы, как механическая стабильность, теплопроводность, наличие примесей и, самое главное, высокая стоимость материала сорбента будут препятствовать разворачиванию данной технологии в

промышленном масштабе. Транспортировка природного газа в сжиженном виде (СПГ) считается приемлемым подходом для крупномасштабных и дальних перевозок, однако данная технология требует очень низких температур (минус 162°C) и сталкивается с проблемой постоянного выкипания газа, что накладывает ограничения на время хранения.

Газовые гидраты представляют собой класс соединений включения, в которых пористый кристаллический каркас образован молекулами воды, а молекулы газов заполняют поры этого каркаса. Хранение и транспортировка природного газа в форме его клатратных гидратов (далее - гидратов) на сегодняшний день является многообещающей альтернативой рассмотренных выше технологий [H.P. Veluswamy, A. Kumar, Y. Seo, J.D. Lee, P. Linga, *A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates, Applied Energy, 216, 262-285, 2018.*] из-за некоторых характерных преимуществ, рассмотренных ниже:

1) Процесс образования гидрата газа является экологически приемлемым, поскольку в нем участвуют только вода, газ и очень малая доля промотора (в случае использования промотора);

2) Гостевой газ легко извлекается из гидрата путем снижения давления или минимального нагрева;

3) Умеренные значения температуры и давления, необходимые для формирования и хранения гидрата (при наличии промотора в низкой концентрации);

4) Относительно высокое содержание энергии на единицу объема;

5) Данный способ хранения газа является безопасным, поскольку газогидраты не относятся к взрывоопасным веществам [H.P. Veluswamy, A. Kumar, Y. Seo, J.D. Lee, P. Linga, *A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates, Applied Energy, 216, 262-285, 2018.*].

Возможность хранения и транспортировки газа в виде гидратов требует решения таких вопросов, как эффективное снижение адгезии гидратов к внутренним поверхностям технологических аппаратов, уменьшение окклюзии воды образующейся гидратной массой, управление кинетикой образования и разложения гидратов и пр. [Ф. А. Кузнецов, В. А. Истомина, Т. В. Родионова, *Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований, Российский химический журнал (Журнал Росийского химического общества им. Д.И. Менделеева) XLVII, № 3, 5-18, 2003.*].

Одним из подходов к решению данных вопросов может быть использование веществ, целенаправленно влияющих на физико-химические свойства гидратов. Например, для развития гидратных технологий транспортировки и хранения газа необходимо создание эффективных способов промотирования гидратообразования.

Промоторы бывают двух типов - термодинамические и кинетические.

Термодинамические промоторы представляют собой соединения, которые изменяют/сдвигают условия равновесия образования гидрата газа. К известным промоторам этого типа относятся тетрагидрофуран, циклопентан, йодистый метил, метилтретбутиловый эфир, 1,4-диоксан, 1,3-диоксолан и др. [Y. Sowjanya, P.S.R. Prasad, *Formation kinetics & phase stability of double hydrates of C₄H₈O and CO₂/CH₄: A comparison with pure systems, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 18, 58-63, 2014.* B. Tohidi, A. Danesh, A.C. Todd, R.W. Burgass, K.K. Østergaard, *Equilibrium data and thermodynamic modelling of cyclopentane and neopentane hydrates, Fluid Phase Equilibria, 138, 241-50, 1997.*]. Использование термодинамических промоторов позволяет получать газогидраты при более низком давлении и высокой температуре. Однако конверсия газа при их

использовании снижается.

Кинетические промоторы представляют собой добавки, которые помогают повысить скорость образования гидратов без влияния на температуру и давление. Таким образом, условия образования гидратов (температура и давление) и структура гидратов не будут затронуты включением кинетических промоторов. К известным промоторам этого типа относятся некоторые ПАВ (анионные, катионные и неионогенные, например, додецилсульфат натрия [US-6389820-B1; RU 2293907 C2; Y. Zhong, R.E. Rogers, *Surfactant effects on gas hydrate formation, Chemical Engineering Science, 55, 4175-87, 2000.*], цетилтриметиламмонийбромид [J. Du, H. Li, L. Wang, *Effects of ionic surfactants on methane hydrate formation kinetics in a static system, Advanced Powder Technology, 25(4), 1227-1233, 2014.*] и др.), аминокислоты (лейцин [H.P. Veluswamy, Q.W. Hong, P. Linga, *Morphology study of methane hydrate formation and dissociation in the presence of amino acid, Crystal Growth and Design, 16(10), 5932-5945, 2016.*] и гистидин [G. Bhattacharjee, N. Choudhary, A. Kumar, S. Chakrabarty, R. Kumar, *Effect of the amino acid l-histidine on methane hydrate growth kinetics, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 35, 1453-1462, 2016.*]), некоторые полимеры (различные целлюлозы [M. Mohammad-Taheri, A.Z. Moghaddam, K. Nazari, N.G. Zanjani, *Methane hydrate stability in the presence of water-soluble hydroxyalkyl cellulose, Journal of Natural Gas Chemistry, 21(2), 119-125, 2012.*], крахмалы [H. Fakharian, H. Ganji, A. Naderi Far, M. Kameli, *Potato starch as methane hydrate promoter, Fuel, Volume 94, 2012, Pages 356-360.*], поливиниловый спирт [U. Karaaslan, M. Parlaktuna, *Promotion effect of polymers and surfactants on hydrate formation rate, Energy Fuels, 16, 1413-6, 2002.*].

Использование кинетических промоторов как в индивидуальном виде, так и в виде композиций приводит в большей или меньшей степени к ускорению образования газогидратов. Однако следует отметить, что кинетические промоторы обладают рядом отрицательных свойств. Так, для ПАВ характерно сильное вспенивание при извлечении газа из гидрата, что сильно усложняет данный процесс. Нативные природные аминокислоты и полимеры обладают низкой стабильностью за счет того, что являются питательным субстратом для микроорганизмов - бактерий и грибов. Помимо этого, многие из них дороги в производстве и не всегда обладают достаточной эффективностью.

Также известны гетерогенные промоторы гидратообразования, такие как наночастицы серебра [Samad Arjang, Mehrdad Manteghian, Abolfazl Mohammadi, *Effect of synthesized silver nanoparticles in promoting methane hydrate formation at 4.7MPa and 5.7MPa, Chemical Engineering Research and Design, Volume 91, Issue 6, 2013, Pages 1050-1054*], оксиды различных металлов [Himangshu Kakati, Ajay Mandal, Sukumar Laik, *Promoting effect of Al₂O₃/ZnO-based nanofluids stabilized by SDS surfactant on CH₄+C₂H₆+C₃H₈ hydrate formation, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 35, 2016, Pages 357-368*], а также различные комбинированные промоторы, например, нано-оксид железа покрытый ПАВ (додецилсульфат натрия) [Guo-Qiang Liu, Fei Wang, Sheng-Jun Luo, Dong-Yan Xu, Rong-Bo Guo, *Enhanced methane hydrate formation with SDS-coated Fe₃O₄ nanoparticles as promoters, Journal of Molecular Liquids, Volume 230, 2017, Pages 315-321*], графен [Yan, S.; Dai, W.; Wang, S.; Rao, Y.; Zhou, S. *Graphene Oxide: An Effective Promoter for CO₂ Hydrate Formation, Energies, 2018, 11, 1756.*], однако их использование требует предварительной специальной обработки и стабилизации дисперсности (очень высокие скорости перемешивания). Также стоит отметить абразивные свойства гетерогенных промоторов, которые снижают эксплуатационные характеристики оборудования.

Так же близким по назначению является промотор гидратообразования на основе сульфированного касторового масла (далее - COS) по патенту на изобретение RU

2755790 «Промотор гидратообразования на основе касторового масла». Недостатком данного технического решения по сравнению с заявленным является более низкая промотирующая гидратообразование способность.

5 Так же близким по назначению и строению являются промоторы на основе бисамидов ЭДТА и алифатических аминов [*Pavelyev, Roman S., et al. "Dual Promotion-Inhibition Effects of Novel Ethylenediaminetetraacetic Acid Bisamides on Methane Hydrate Formation for Gas Storage and Flow Assurance Applications." Energy & Fuels 36.1, 2021, Pages 290-297. / https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03381*], которые увеличивали конверсию газа в гидрат, однако при этом значительно увеличивали время индукции. Так же известен
10 этилендиаминтетраацетамид [*Farhadian, A., Varfolomeev, M. A., Abdelhay, Z., Emelianov, D., Delaunay, A., & Dalmazzone, D. Accelerated methane hydrate formation by ethylene diamine tetraacetamide as an efficient promoter for methane storage without foam formation. Industrial & Engineering Chemistry Research, 58(19), 2019, 7752-7760. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.9b00803*], уменьшающий время индукции и увеличивающий конверсию газа в
15 гидрат, однако его необходимо использовать в большой (0,5 мас. % и более) концентрации.

Таким образом, по итогам анализа российских и зарубежных патентных баз данных, научной литературы, Интернет-ресурсов заявителем не выявлены аналоги к заявленному техническому решению как по химической структуре, так и по составу.

20 Вместе с тем, заявителем выявлены соединения, которые являются аналогами заявленного технического решения по назначению, но которые, однако, обладают указанными выше недостатками, а именно недостаточно высокой эффективностью или же высокой стоимостью производства при использовании по назначению на фоне слишком низкой стабильности и высокому пенообразованию.

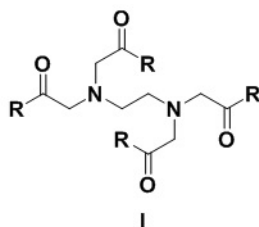
25 **Техническим результатом заявленного технического решения** является создание новых соединений, а именно - амидов аминокислот и этилендиаминтетрауксусной кислоты формулы (I), способных промотировать гидратообразование, что в конечном счете обеспечивает расширение линейки реагентов указанного назначения.

30 **Сущностью заявленного технического решения** являются промоторы гидратообразования на основе амидов аминокислот и этилендиаминтетрауксусной кислоты формулы I:

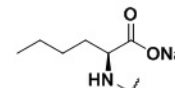
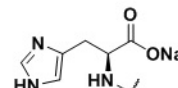
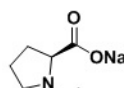
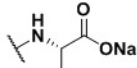
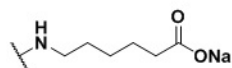
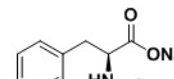
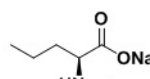
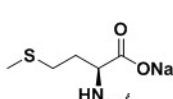
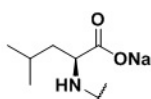
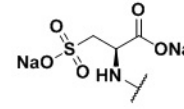
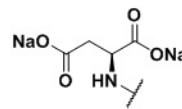
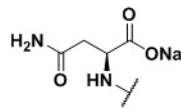
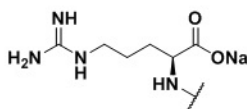
35

40

45



где R=



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

На Фиг.1 представлена блок-схема установки для тестирования гидратообразования,

где:

- 1 - баллон с модельным газом;
- 2 - газовый бустер;
- 3 - датчик давления;
- 4 - источник постоянного тока;
- 5 - верхнеприводная мешалка;
- 6 - магнитная муфта;
- 7 - термopара;
- 8 - автоклав;
- 9 - термостат;
- 10 - коммутатор;
- 11 - система сбора данных (Теркон, МИТ8);
- 12 - компьютер.

На Фиг. 2 представлена Таблица, где приведены конверсия воды в гидрат и время достижения максимальной конверсии гидрата метана для чистой воды, раствора додецилсульфата натрия (SDS) и амидов аминокислот и этилендиаминтетрауксусной кислоты формулы I при концентрации 0,05 мас. %

На Фиг. 3 представлены фотографии пены для SDS и соединения I-5 в концентрации 0,05 мас. %

Далее заявителем приведено описание заявленного технического решения.

Заявленный технический результат достигается синтезом соединений формулы I, обладающих способностью промотировать образование газовых гидратов.

Заявленные соединения получены согласно нижеприведенной Схеме 1, где заявленные соединения обозначены номерами от I-1 до I-13.

Характеристики соединений представлены в примерах конкретного выполнения заявленного технического решения.

В работе использовались следующие реактивы: аргинин, аспарагин, аспарагиновая кислота, цистеиновая кислота, лейцин, метионин, норвалин, фенилаланин, пролин, треонин, 6-аминогексановая кислота, гистидин, норлейцин, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и додецилсульфат натрия (SDS) были приобретены у Sigma Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Все газогидратные эксперименты проводились с использованием газа метана (чистота 99,9 % от ООО «НИИ КМ», Россия).

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C регистрировали с помощью ЯМР спектрометра Bruker AVANCE 400 (Bruker, Германия) при рабочей частоте 400 и 101,56 МГц, соответственно. Химические сдвиги определяли относительно остаточных протонов дейтерированного растворителя (D_2O).

Молекулярную массу промоторов измеряли на масс-спектрометре сверхвысокого разрешения TripleTOF 5600, AB Sciex (Германия).

Далее заявителем приведена **общая методика получения амидов аминокислот и этилендиаминтетрауксусной кислоты формулы I (Схема 1).**

На 1 стадии получают тетраметил-2,2',2'',2'''-(этан-1,2-диилбис(азантриил)) тетраацетата (1) путем взаимодействия ЭДТА с избытком метанола при барботировании газообразной соляной кислоты при 60°C. Через 4 часа оставшуюся соляную кислоту нейтрализуют, например, бикарбонатом натрия и раствор концентрируют, например, с использованием ротационного испарителя. Образовавшийся продукт 1 экстрагируют из образовавшейся массы этилацетатом, затем органическую часть концентрируют, например, с использованием ротационного испарителя.

Затем каждую аминокислоту превращают в натриевую соль с использованием эквивалентного количества гидроксида натрия на каждую карбоксильную группу аминокислоты путем растворения исходной аминокислоты и гидроксида натрия в воде с последующей отгонкой растворителя, например, с использованием ротационного испарителя.

На 2 стадии проводят процесс амидирования, для чего берут смесь 1 эквивалент соединения 1 и 4 эквивалента соли соответствующей аминокислоты в водном метаноле (в соотношении V метанола : V воды = 1:1), и перемешивают при 50°C в течение 7 дней. По завершении реакции растворитель выпаривают при пониженном давлении, например, в ротационном испарителе. Остаточную массу высушивают в вакууме.

Получают целевые продукты I-1 - I-13.

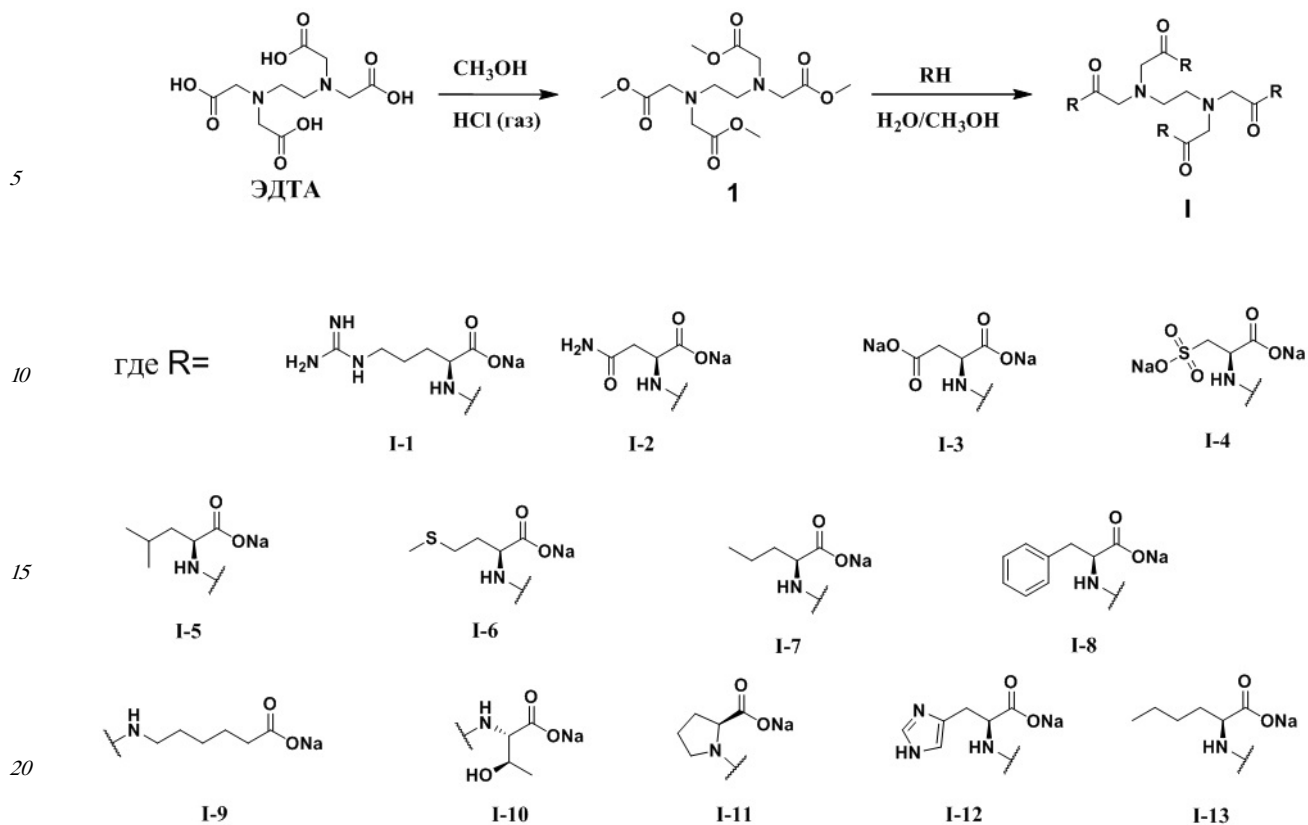


Схема 1

Далее заявителем приведены примеры осуществления заявленного технического решения.

Пример 1. Получение 6,9-бис(2-((1-карбоксилато-4-гуанидинобутил)амино)-2-оксоэтил)-2,13-бис(3-гуанидинопропил)-4,11-диоксо-3,6,9,12-тетраазатетрадекандиоата натрия (I-1)

Получали в соответствии с общей методикой синтеза этилендиаминтетраацетатаминов аминокислот по Схеме 1, где R - I-1.

Получили массу вещества 9,65 гр. Выход: 96%.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, D_2O) δ 3.28 (тд, $J = 5.2, 2.4$ Гц, 4H), 3.23 - 3.15 (м, 8H), 3.14 (д, $J = 1.4$ Гц, 8H), 2.59 (с, 4H), 1.69 - 1.55 (м, 16H). Спектр ЯМР ^{13}C (101.56 МГц, D_2O) δ 182.75, 179.80, 156.99, 59.00, 55.70, 52.13, 41.18, 31.62, 24.70.

HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{65}\text{N}_{18}\text{O}_{12}^+$: 917.5024; найдено: 917.5029.

Пример 2. Получение 6,9-бис(2-((3-амино-1-карбоксилато-3-оксопропил)амино)-2-оксоэтил)-2,13-бис(2-амино-2-оксоэтил)-4,11-диоксо-3,6,9,12-тетраазатетрадекандиоата натрия (I-2)

Получали в соответствии с общей методикой синтеза этилендиаминтетраацетатаминов аминокислот по Схеме 1, где R - I-2.

Масса вещества 7,98 гр. Выход: 95%.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, D_2O) δ 3.86 (ддд, $J = 8.1, 4.5, 1.9$ Гц, 4H), 3.54 (дкв, $J = 1.8$ Гц, 8H), 3.11 (д, $J = 1.7$ Гц, 4H), 2.85 (ддд, $J = 16.2, 4.4, 1.8$ Гц, 4H), 2.71 (ддд, $J = 16.2, 8.1, 1.7$ Гц, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (101.56 МГц, D_2O) δ 176.67, 176.07, 175.55, 57.59, 52.28, 51.38, 37.03.

HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{N}_{10}\text{O}_{16}^+$: 749.2697; найдено: 749.2701.

Пример 3. Получение 6,9-бис(2-((1,2-дикарбоксилатоэтил)амино)-2-оксоэтил)-4,11-диоксо-

3,6,9,12-тетраазатетрадекан-1,2,13,14-тетракарбоксилата натрия (I-3)

Получали в соответствии с общей методикой синтеза этилендиаминтетраацетатамидов аминокислот по Схеме 1, где R - I-3.

Масса вещества 8,96 гр. Выход: 97%.

5 Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, D_2O) δ 3.82 (дд, $J = 8.9, 3.7$ Гц, 4H), 3.56 (с, 8H), 3.14 (с, 4H), 2.76 (дд, $J = 17.2, 3.8$ Гц, 4H), 2.60 (дд, $J = 17.2, 8.8$ Гц, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (101.56 МГц, D_2O) δ 178.21, 175.72, 175.71, 57.47, 52.70, 51.30, 37.80.

10 HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{O}_{20}^+$: 753.2057; найдено: 753.2055.

Пример 4. Получение 6,9-бис(2-((1-карбоксилато-2-сульфонатоэтил)амино)-2-оксоэтил)-4,11-диоксо-2,13-бис(сульфонатометил)-3,6,9,12-тетраазатетрадекандиоата натрия (I-4)

Получали в соответствии с общей методикой синтеза этилендиаминтетраацетатамидов аминокислот по Схеме 1, где R - I-4.

15 Масса вещества 10,52 гр. Выход: 98%.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, D_2O) δ 3.98 (дт, $J = 10.4, 2.1$ Гц, 4H), 3.55 (с, 8H), 3.50 - 3.45 (м, 4H), 3.23 - 3.16 (м, 4H), 3.12 (с, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (101.56 МГц, D_2O) δ 175.92, 174.09, 57.59, 52.10, 52.02, 51.39.

20 HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{O}_{24}\text{S}_4^+$: 897.0737; найдено: 897.0734.

Пример 5. Получение 6,9-бис(2-((1-карбоксилато-3-метилбутил)амино)-2-оксоэтил)-2,13-диизобутил-4,11-диоксо-3,6,9,12-тетраазатетрадекандиоата натрия (I-5)

Получали в соответствии с общей методикой синтеза этилендиаминтетраацетатамидов аминокислот по Схеме 1, где R - I-5.

25 Масса вещества 8,04 гр. Выход: 97%.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, D_2O) δ 3.61 (дд, $J = 8.4, 5.2$ Гц, 4H), 3.47 (с, 8H), 3.02 (с, 4H), 1.71 - 1.59 (м, 12H), 0.94 (дд, $J = 6.1, 4.9$ Гц, 24H). Спектр ЯМР ^{13}C (101.56 МГц, D_2O) δ 178.61, 177.73, 58.22, 54.04, 51.73, 41.44, 24.48, 22.41, 21.29.

30 HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{61}\text{N}_6\text{O}_{12}^+$: 745.4342; найдено: 745.4343.

Пример 6. Получение 6,9-бис(2-((1-карбоксилато-3-(метилтио)пропил)амино)-2-оксоэтил)-2,13-бис(2-(метилтио)этил)-4,11-диоксо-3,6,9,12-тетраазатетрадекандиоата натрия (I-6)

35 Получали в соответствии с общей методикой синтеза этилендиаминтетраацетатамидов аминокислот по Схеме 1, где R - I-6.

Масса вещества 8,65 гр. Выход: 96%.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, D_2O) δ 3.80 - 3.70 (м, 4H), 3.59 (с, 8H), 3.18 (с, 4H), 2.65 - 2.59 (м, 8H), 2.16 - 2.02 (м, 20H). Спектр ЯМР ^{13}C (101.56 МГц, D_2O) δ 176.24, 176.01, 40 57.58, 54.41, 51.39, 30.83, 29.25, 14.21.

HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{53}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{S}_4^+$: 817.2599; найдено: 817.2596.

Пример 7. Получение 6,9-бис(2-((1-карбоксилатобутил)амино)-2-оксоэтил)-4,11-диоксо-2,13-дипропил-3,6,9,12-тетраазатетрадекандиоата натрия (I-7)

45 Получали в соответствии с общей методикой синтеза этилендиаминтетраацетатамидов аминокислот по Схеме 1, где R - I-7.

Масса вещества 7,39 гр. Выход: 95%.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, D_2O) δ 3.59 (дд, $J = 7.0, 5.5$ Гц, 4H), 3.42 (с, 8H), 2.96 (с, 4H),

1.80 - 1.67 (м, 8Н), 1.36 (кв, $J = 7.0$ Гц, 8Н), 0.92 (тд, $J = 7.3, 1.5$ Гц, 12Н). Спектр ЯМР ^{13}C (101.56 МГц, D_2O) δ 177.72, 177.34, 58.05, 55.19, 51.63, 33.92, 18.21, 13.27.

HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{53}\text{N}_6\text{O}_{12}^+$: 689.3716; найдено: 689.3721.

5 **Пример 8.** Получение 2,13-добензил-6,9-бис(2-((1-карбоксилато-2-фенилэтил)амино)-2-оксоэтил)-4,11-диоксо-3,6,9,12-тетраазатетрадекандиоата натрия (I-8)

Получали в соответствии с общей методикой синтеза этилендиаминтетраацетатамидов аминокислот по Схеме 1, где R - I-8.

Масса вещества 9,12 гр. Выход: 94%.

10 Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, D_2O) δ 7.44 (квд, $J = 6.6, 2.7$ Гц, 20Н), 4.52 (т, $J = 7.3$ Гц, 4Н), 3.52 (с, 8Н), 3.09 (с, 4Н), 2.77 (квд, $J = 15.7, 7.3$ Гц, 8Н). Спектр ЯМР ^{13}C (101.56 МГц, D_2O) δ 178.40, 176.30, 138.87, 129.34, 128.93, 127.01, 57.68, 53.03, 51.42, 42.72.

15 HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{46}\text{H}_{53}\text{N}_6\text{O}_{12}^+$: 881.3716; найдено: 881.3722.

Пример 9. Получение 10,13-бис(2-((5-карбоксилатопентил)амино)-2-оксоэтил)-8,15-диоксо-7,10,13,16-тетраазадокозандиоата натрия (I-9)

Получали в соответствии с общей методикой синтеза этилендиаминтетраацетатамидов аминокислот по Схеме 1, где R - I-9

20 Масса вещества 8,12 гр. Выход: 98%.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, D_2O) δ 3.31 (с, 8Н), 3.02 - 2.94 (м, 8Н), 2.81 (с, 4Н), 2.20 (т, $J = 7.4$ Гц, 8Н), 1.73 - 1.53 (м, 16Н), 1.44 - 1.32 (м, 8Н). Спектр ЯМР ^{13}C (101.56 МГц, D_2O) δ 183.93, 178.56, 58.35, 51.81, 39.67, 37.47, 27.06, 25.68, 25.45

25 HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{61}\text{N}_6\text{O}_{12}^+$: 745.4342; найдено: 745.4338.

Пример 10. Получение 6,9-бис(2-((1-карбоксилато-2-гидроксипропил)амино)-2-оксоэтил)-2,13-бис(1-гидроксиэтил)-4,11-диоксо-3,6,9, 12-тетраазатетрадекандиоата натрия (I-10)

Получали в соответствии с общей методикой синтеза этилендиаминтетраацетатамидов аминокислот по Схеме 1, где R - I-10.

30 Масса вещества 7,11 гр. Выход: 91%.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, D_2O) δ 4.16 - 4.12 (м, 4Н), 3.51 (д, $J = 2.4$ Гц, 8Н), 3.43 - 3.42 (м, 4Н), 3.08 (с, 4Н), 1.27 (д, $J = 6.6$ Гц, 12Н). Спектр ЯМР ^{13}C (101,56 МГц, D_2O) δ 176.33, 173.73, 67.11, 61.04, 57.68, 51.42, 19.59

35 HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{O}_{16}^+$: 697.2887; найдено: 697.2889.

Пример 11. Получение (2,2',2'',2''')-(этан-1,2-диилбис(азантриил))тетраакис(ацетил)) тетрапролината натрия (I-11)

40 Получали в соответствии с общей методикой синтеза этилендиаминтетраацетатамидов аминокислот по Схеме 1, где R - I-11.

Масса вещества 7,06 гр. Выход: 92%.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, D_2O) δ 4.05 (ддд, $J = 8.9, 6.3, 1.7$ Гц, 4Н), 3.40 - 3.21 (м, 16Н), 2.78 (с, 4Н), 2.42 - 2.23 (м, 4Н), 2.12 - 1.87 (м, 12Н). Спектр ЯМР ^{13}C (101.56 МГц, D_2O) δ 178.65, 175.51, 61.47, 58.56, 51.90, 46.29, 29.35, 24.10.

45 HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{O}_{12}^+$: 681.3090; найдено: 681.3084.

Пример 12. Получение натрий 2,13-бис((1Н-имидазол-4-ил)метил)-6,9-бис(2-((1-

карбоксилато-2-(1H-имидазол-4-ил)этил)амино)-2-оксоэтил)-4,11-диоксо-3,6,9,12-тетраазатетрадекандиоата натрия (I-12)

Получали в соответствии с общей методикой синтеза этилендиаминтетраацетатамидов аминокислот по Схеме 1, где R - I-12.

5 Масса вещества 8,51 гр. Выход: 92%.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, D_2O) δ 8.11 (д, $J = 1.3$ Гц, 4H), 7.19 (дт, $J = 1.5, 0.8$ Гц, 4H), 4.01 (ддд, $J = 7.7, 5.3, 0.9$ Гц, 4H), 3.74 (д, $J = 2.5$ Гц, 8H), 3.45 - 3.39 (м, 4H), 3.33 - 3.15 (м, 8H). Спектр ЯМР ^{13}C (101.56 МГц, D_2O) δ 173.62, 173.51, 135.66, 130.49, 117.40, 57.80,
10 54.54, 51.54, 27.43

HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{N}_{14}\text{O}_{12}^+$: 841.3336; найдено: 841.3341.

Пример 13. Получение натрий 2,13-дибутил-6,9-бис(2-((1-карбоксилатпентил)амино)-2-оксоэтил)-4,11-диоксо-3,6,9,12-тетраазатетрадекандиоата натрия (I-13)

15 Получали в соответствии с общей методикой синтеза этилендиаминтетраацетатамидов аминокислот по Схеме 1, где R - I-13.

Масса вещества 7,84 гр. Выход: 94%.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, D_2O) δ 3.75 - 3.66 (м, 4H), 3.61 (д, $J = 1.6$ Гц, 8H), 3.20 (д, $J = 1.6$ Гц, 4H), 1.95 - 1.73 (м, 8H), 1.43 - 1.24 (м, 16H), 0.97 - 0.83 (м, 12H). Спектр ЯМР ^{13}C
20 (101.56 МГц, D_2O) δ 175.85, 175.46, 57.33, 55.14, 51.25, 30.57, 26.68, 21.92, 13.23.

HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{61}\text{N}_6\text{O}_{12}^+$: 745.4342; найдено: 745.4347.

Пример 14. Исследование способности амидов аминокислот и этилендиаминтетрауксусной кислоты (I) промотировать образование газовых гидратов

25 Исследование образования гидратов метана в присутствии промоторов проводили с использованием автоклава высокого давления. Схема установки для проведения экспериментов по оценке промотирования гидратообразования представлена на Фиг. 1. Основным элементом установки является автоклавная ячейка высокого давления (8) (например, TOP INDUSTRIE, Франция), оборудованная верхнеприводной мешалкой (5). Измерение процесса гидратообразования проводится с помощью калиброванных датчиков давления (3) и термопары (7). Погрешности измерения температуры и давления составляют $0,1^\circ\text{C}$ и $0,005$ МПа соответственно.

30 Растворы промоторов концентрации $0,05$ мас. % готовили с использованием деионизированной воды. В автоклавную ячейку высокого давления (8) общим объемом 284 мл добавляли 50 мл раствора промотора, и остаточный воздух из ячейки трижды продували метаном $0,5$ МПа из баллона (1). После этого в автоклавной ячейке высокого давления (8) с помощью газового бустера РМНР 50-1000-V2 (2) создавали давление до 9 МПа при 20°C , начинали перемешивание со скоростью 400 об/мин с помощью верхнеприводной мешалкой (5). Затем запускали запись данных с помощью системы
40 сбора данных (11), которые регистрировали на локальном компьютере (12), а затем осуществляли цикл охлаждения от $+20^\circ\text{C}$ до $+1^\circ\text{C}$ за 1 ч с последующим изотермическим режимом при $+1^\circ\text{C}$ в течение 8 ч..

Для исследования образования гидратов метана в присутствии промоторов взяли:

- 45 - заявленные соединения I-1 - I-13 концентрацией $0,05$ мас. %,
- чистую воду (контроль),
- раствор додецилсульфата натрия (SDS) концентрацией $0,05$ мас. % - самый известный и широко применяемый промотор гидратообразования (опыт сравнения),

Результаты представлены в Таблице на Фиг. 2.

При этом заявитель поясняет, что чем выше данные показатели по отношению к чистой воде, тем более эффективным считается промотор.

Как видно из Таблицы, для чистой воды конверсия составляет $(62 \pm 5)\%$ при кинетической константе 0.0024.

5 В присутствии соединений общей формулы I (концентрация 0.05 масс. %) образование гидрата метана проходило с конверсией воды в гидрат от $(49 \pm 1.4)\%$ до $(94.3 \pm 2.1)\%$, что превышает таковой показатель для чистой воды, кинетическая константа $K_{\frac{1}{2}}$, отражающая скорость процесса гидратообразования, находилась в интервале от 0.0025
10 до 0.1431, а кинетическая константа $K_{\frac{2}{3}}$, находилась в интервале от 0.0042 до 0.1643, что также выше такового значения для чистой воды.

При этом конверсия и кинетические константы $K_{\frac{1}{2}}$ и $K_{\frac{2}{3}}$ для SDS соответствуют $(87.8 \pm 2.1)\%$, 0.0493 и 0.0762, что уступает некоторым соединениям формулы I, например,
15 таким как I-5, I-6, I-13 по конверсии, I-5 по кинетической константе $K_{\frac{1}{2}}$ и I-5, I-8 по кинетической константе $K_{\frac{2}{3}}$.

Пример 15. Исследование пенообразования амидов аминокислот и этилендиаминтетрауксусной кислоты I

20 Пенообразование амидов аминокислот и этилендиаминтетрауксусной кислоты формулы I и SDS изучали с помощью лабораторной мешалки Heidolph Hei-Torque Value 100 (6000 об/мин, 1 мин). Концентрация исследуемых образцов - 0,05 мас. %. По результатам экспериментов показано, что для всех соединений I-1 - I-13, в отличие от SDS, пена не образуется. Для примера на Фиг. 3 приведены фотографии пены для SDS
25 и соединения I-5

Таким образом, можно сделать вывод, что соединения формулы I не образуют пены по сравнению с известным коммерческим реагентом SDS, а значит обладают более лучшими эксплуатационными характеристиками в качестве промоторов гидратообразования.

30 Таким образом, можно сделать вывод, что по всем рассмотренным показателям соединения формулы I являются промоторами гидратообразования, при этом некоторые из которых превосходят один из самых известных промоторов - додецилсульфат натрия.

Таким образом, из описанного выше можно сделать **вывод, что заявителем достигнут заявленный технический результат**, а именно - создана новая линейка нефтепромысловых реагентов - амидов аминокислот и этилендиаминтетрауксусной кислоты формулы I, обладающих способностью промотировать образование газовых гидратов без образования пены при разгазировании, с целью расширения линейки нефтепромысловых реагентов указанного назначения.

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

45 Заявленное техническое решение соответствует критерию «изобретательский уровень», предъявляемому к изобретениям, так как не является очевидным для специалиста в данной области науки и техники, так как заявленное техническое решение обеспечивает возможность реализации задачи промотирования гидратообразования с более высокими потребительскими свойствами - без образования пены при разгазировании.

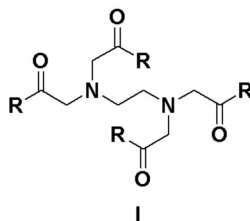
Заявленное техническое решение соответствует критерию «промышленная применимость», так как может быть реализовано на любом специализированном предприятии с использованием стандартного оборудования, известных отечественных материалов и технологий.

5

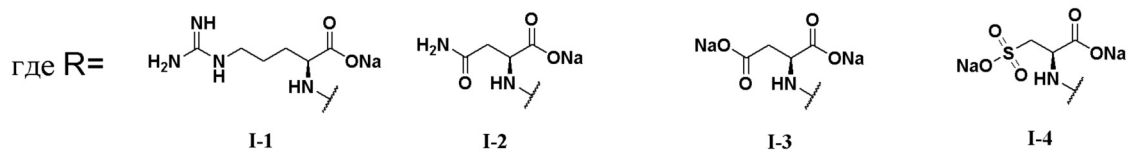
(57) Формула изобретения

Промоторы гидратообразования на основе амидов аминокислот и этилендиаминтетрауксусной кислоты формулы (I):

10



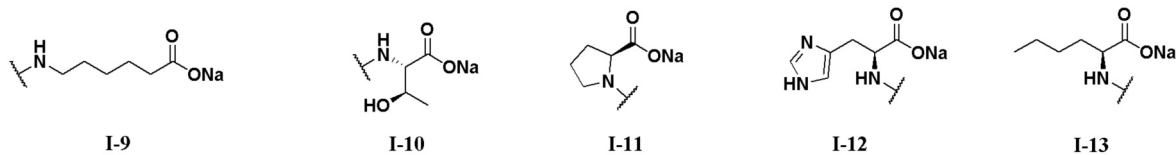
15



20



25



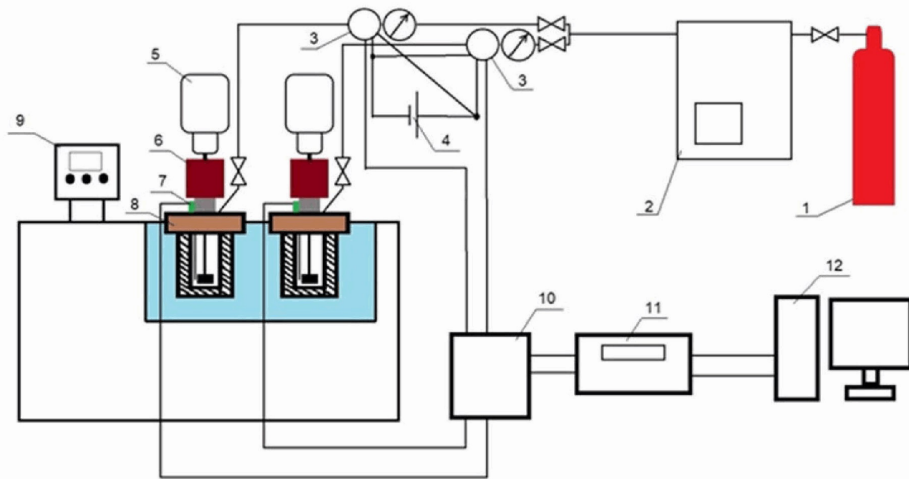
30

35

40

45

1



Фиг. 1

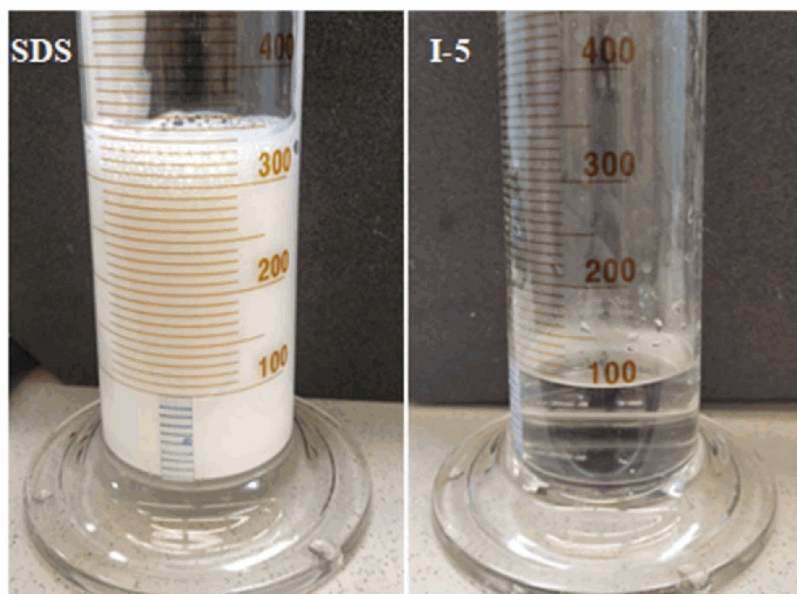
2

Таблица

Конверсия воды в гидрат и время достижения максимальной конверсии гидрата метана для чистой воды, раствора SDS и амидов аминокислот и этилендиаминтетрауксусной кислоты формулы I при концентрации 0,05 мас.%

Образец	Конверсия воды в гидрат (%)	Время достижения максимальной конверсии (мин)	Кинетическая константа на $\frac{1}{2}$ времени процесса ($K_{\frac{1}{2}}$)	Кинетическая константа на $\frac{2}{3}$ времени процесса ($K_{\frac{2}{3}}$)
Вода	39.6 ± 2.3	52.1 ± 6.3	0.0034	0.0041
I-1	49.0 ± 1.4	370.1 ± 5.6	0.0046	0.0055
I-2	82.0 ± 0.9	256.7 ± 6.8	0.0049	0.0086
I-3	76.0 ± 1.5	435.9 ± 7.2	0.0025	0.0042
I-4	84.4 ± 2.0	371.6 ± 6.9	0.0037	0.0059
I-5	94.3 ± 2.1	28.2 ± 3.2	0.1431	0.1643
I-6	88.0 ± 0.9	77.2 ± 3.6	0.0192	0.0221
I-7	87.0 ± 0.7	339.2 ± 7.6	0.0043	0.0069
I-8	87.4 ± 1.8	29.0 ± 2.8	0.0454	0.0815
I-9	81.4 ± 1.6	348.5 ± 6.5	0.0035	0.0061
I-10	82.0 ± 2.2	256.7 ± 5.4	0.0049	0.0080
I-11	80.2 ± 2.3	323.4 ± 7.3	0.0046	0.0072
I-12	86.0 ± 1.7	244.7 ± 6.8	0.0050	0.0091
I-13	90.0 ± 1.6	95.0 ± 3.8	0.0186	0.0276
SDS	87.8 ± 2.1	45.6 ± 3.4	0.0493	0.0762

Фиг. 2



Фиг. 3