



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0920421-0 B1

(22) Data do Depósito: 06/10/2009

(45) Data de Concessão: 01/08/2017



* B R P I 0 9 2 0 4 2 1 B 1 *

(54) Título: COMPOSIÇÕES E MÉTODO DE INIBIR A FORMAÇÃO DE AGLOMERADOS DE HIDRATO EM UM MEIO AQUOSO

(51) Int.Cl.: C07D 241/04; C10L 3/06

(30) Prioridade Unionista: 06/10/2008 US 12/245,849

(73) Titular(es): NALCO COMPANY

(72) Inventor(es): ERICK J. ACOSTA

COMPOSIÇÕES E MÉTODO DE INIBIR A FORMAÇÃO DE AGLOMERADOS DE HIDRATO EM UM MEIO AQUOSO

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção pertence a uma ou mais composições e
5 métodos para inibir a formação de aglomerados de hidrato em
um meio aquoso, por exemplo, um meio aquoso em uma
refinaria ou tubulação de óleo ou gás.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Uma vez que Hammerschmidt descreveu em 1934 que os
10 hidratos de gás bloqueariam as tubulações de gás, as
pesquisas para a prevenção de aglomeração e formação de
hidrato se tornaram uma questão importante. Os hidratos de
gás podem ser facilmente formados durante o transporte de
óleo e gás em tubulações quando as condições apropriadas
15 estão presentes. O teor de água, baixas temperaturas, e
pressão elevada são requeridos para a formação de hidratos
de gás. A formação de hidratos de gás geralmente resulta
em perda de produção de óleo, dano da tubulação, e riscos
de segurança aos trabalhadores do campo. Há duas
20 metodologias para prevenir ou diminuir a formação de
hidratos de gás, inibidores termodinâmicos e inibidores de
hidrato de baixa dosagem (LDHIs). Os inibidores
termodinâmicos são substâncias que podem reduzir a
temperatura na qual os hidratos se formam em uma
25 determinada pressão e teor de água. O metanol e etileno
glicol estão entre os inibidores termodinâmicos mais comuns
utilizados na indústria de óleo. Embora os inibidores
termodinâmicos sejam muito eficazes, eles requerem grandes
doses para se alcançar a concentração elevada na fase de
30 água. Os inibidores termodinâmicos são regularmente

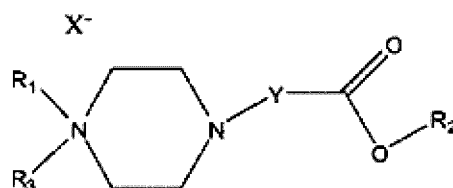
dosados em concentrações tão elevadas quanto 50% com base no teor de água durante a produção de óleo e gás. Por conseguinte, há um custo substancial associado com o transporte e armazenamento de grandes quantidades destes solventes. Uma alternativa mais econômica é o uso de LDHIs, uma vez que eles geralmente requerem menos do que uma dose de 2% com base no teor de água para inibir a nucleação ou desenvolvimento de hidratos de gás. Há dois tipos gerais de LDHI, inibidores de hidrato cinético (KHIs) e anti-aglomerantes (AAs/AA). KHIs funcionam retardando-se o crescimento de cristais de hidrato de gás como anti-nucleadores. AAs permite que os hidratos se formem, porém eles os previnem de aglomeração e acúmulo subsequente em massas maiores capazes de causar tampões e tubulações de óleo e gás. Um AA permite que hidratos de gás se formem, porém na forma de uma suspensão fluida dispersa na fase de hidrocarboneto líquido. Em geral, o corte de água deve ser abaixo de 50% porque de outra maneira a suspensão fica muito viscosa para transportar.

Há uma necessidade contínua de métodos novos e eficazes de inibir a formação de aglomerados de hidrato, particularmente aqueles que são capazes de operar em cortes de água mais elevados.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção pertence às composições, por exemplo, anti-aglomerantes, bem como métodos para inibir a formação de aglomerados de hidrato em um meio aquoso compreendendo água, gás, e opcionalmente hidrocarboneto líquido. Em um aspecto, a presente invenção fornece uma composição compreendendo a seguinte fórmula e opcionalmente sais da

mesma:



5 onde R_1 é C_nH_{2n+1} , sendo que $n=0$ a 12; benzila; ou H;

onde R_2 é um C_4 a C_{22} alquila;

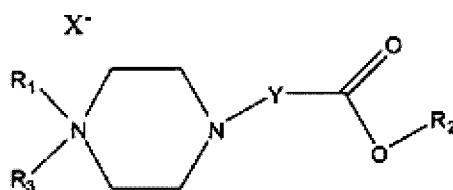
onde R_3 é C_nH_{2n+1} , sendo que $n=0$ a 12; benzila; ou H;

onde X^- é um halogênio ou um carboxilato e sendo que X^- está somente presente quando ambos R_1 e R_3 estão

10 presentes; onde $Y = (CH_2)_n$, sendo que n é 1 a 8; e

sendo que R_3 e R_1 não podem ser hidrogênio ao mesmo tempo.

Em outro aspecto, a presente invenção fornece um método de inibir a formação de aglomerados de hidrato em um
15 meio aquoso compreendendo água, gás, e opcionalmente hidrocarboneto líquido compreendendo adicionar ao meio aquoso uma quantidade eficaz de anti-aglomerante de uma composição compreendendo a seguinte fórmula:



20

onde R_1 é C_nH_{2n+1} , sendo que $n=0$ a 12; benzila; ou H e sendo que R_1 é linear;

25 onde R_2 é um C_4 a C_{12} alquila; onde R_3 é C_nH_{2n+1} , sendo que $n=0$ a 12; benzila; ou H e

sendo que R_3 é linear;

onde X^- é um halogênio ou um carboxilato e sendo que X^- está somente presente quando ambos R_1 e R_3 estão

30 presentes; onde $Y = (CH_2)_n$, sendo que n é 1 a 6; e

sendo que R_3 e R_1 não podem ser hidrogênio ao mesmo tempo.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A. COMPOSIÇÕES

5 Como declarado acima, as composições contêm uma fórmula genérica e opcionalmente sais dos mesmos. Em uma modalidade, os grupos alquila de R_1 e/ou R_2 são lineares, ramificados, cíclicos e/ou não saturados.

Em outra modalidade, R_3 é um grupo metila ou etila.

10 Em uma outra modalidade, R_3 tem uma conformação linear.

Em outra modalidade, o halogênio é cloro, bromo, ou iodo. O halogênio está na forma iônica quando está associado com a composição.

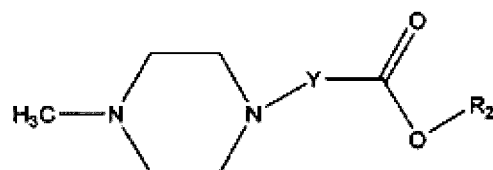
Em outra modalidade, $Y = (CH_2)_n$, sendo que n é 1 a 4, 15 opcionalmente sendo que Y é linear ou ramificado.

Em outra modalidade, R_1 é um C_4 - C_6 alquila.

Em outra modalidade, R_2 é um C_6 - C_{12} alquila.

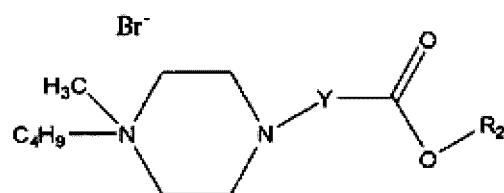
Em outra modalidade, a composição compreende a seguinte fórmula e opcionalmente sais da mesma:

20



25

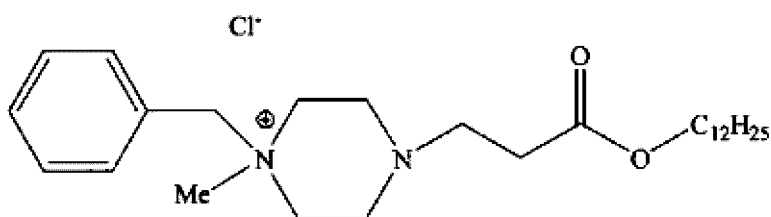
Em outra modalidade, a composição compreende a seguinte fórmula:



30

Em outra modalidade, a composição compreende a

seguinte fórmula:



5

Várias metodologias de síntese, que podem ser apreciadas por alguém de experiência ordinária na técnica, podem ser utilizadas para fazer as composições reivindicadas.

10 Em uma modalidade, uma composição é preparada reagindo-se um acrilato de alquila com 1-metilpiperazina. Em uma outra modalidade, o acrilato é um acrilato de laurila.

Em outra modalidade, a composição contém um sal de
15 amônio quaternário preparado reagindo-se 3-(4-metilpiperazin-1-il) de dodecila com um haleto de benzila ou alquila.

As composições desta invenção podem conter uma ou mais substâncias químicas adicionais. Várias formulações podem
20 ser apreciadas por alguém de experiência ordinária na técnica e podem ser feitas sem experimentação indevida.

Em uma modalidade, a composição também compreende um ou mais inibidores de hidrato.

Em outra modalidade, a composição também compreende um
25 ou mais inibidores de hidrato termodinâmicos, um ou mais inibidores de hidrato cinéticos, um ou mais anti-aglomerantes, ou uma combinação dos mesmos.

Em outra modalidade, a composição também compreende um ou mais inibidores de asfaleno, inibidores de parafina,
30 inibidores de corrosão, inibidores de escama,

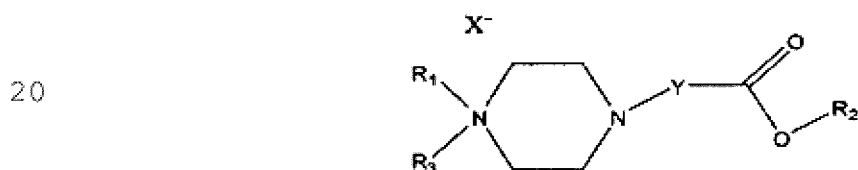
emulsificantes, purificadores de água, dispersantes, desmembradores de emulsão, ou uma combinação dos mesmos.

Em outra modalidade, a composição também compreende um ou mais solventes polares ou não polares ou uma mistura dos
5 mesmos.

Em outra modalidade, a composição também compreende um ou mais solventes selecionados de isopropanol, metanol, etanol, nafta aromáticos pesados, tolueno, etileno glicol, éter de monobutila de etileno glicol (EGMBE), éter de
10 monoetila de dietileno glicol, xileno, ou uma combinação dos mesmos.

B. MÉTODOS

Como declarado acima, a presente invenção fornece um método de inibir a formação de aglomerados de hidrato em um
15 meio aquoso compreendendo água, gás, e opcionalmente hidrocarboneto líquido compreendendo adicionar ao meio aquoso uma quantidade eficaz de anti-aglomerante de uma composição compreendendo a seguinte fórmula:



onde R_1 é C_nH_{2n+1} , sendo que $n=0$ a 12; benzila; ou H e sendo que R_1 é linear;

onde R_2 é um C_4 a C_{12} alquila;

25 onde R_3 é C_nH_{2n+1} , sendo que $n=0$ a 12; benzila; ou H e sendo que R_3 é linear;

onde X^- é um halogênio ou um carboxilato e sendo que X^- está somente presente quando ambos R_1 e R_3 estão presentes; onde $Y = (CH_2)_n$, sendo que n é 1 a 6; e

30 sendo que R_3 e R_1 não podem ser hidrogênio ao mesmo

tempo.

Em outra modalidade, os grupos alquila de R_2 são linear, ramificado, cíclico, e/ou insaturado.

Em outra modalidade, R_3 é um grupo metila ou etila.

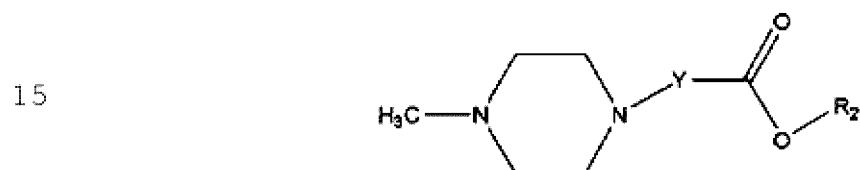
5 Em outra modalidade, o halogênio é cloro, bromo, ou iodo. O halogênio está na forma iônica quando é associado com a composição.

Em outra modalidade, $Y = (CH_2)_n$, sendo que n é 1 a 4, opcionalmente sendo que Y é linear ou ramificado.

10 Em outra modalidade, R_1 é um C_4 - C_6 alquila.

Em outra modalidade, R_2 é um C_6 - C_{12} alquila.

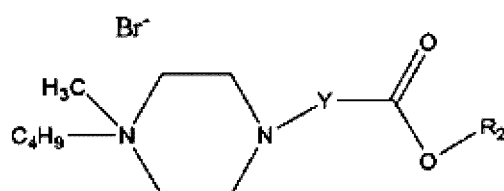
Em outra modalidade, a composição compreende a seguinte fórmula e opcionalmente sais da mesma:



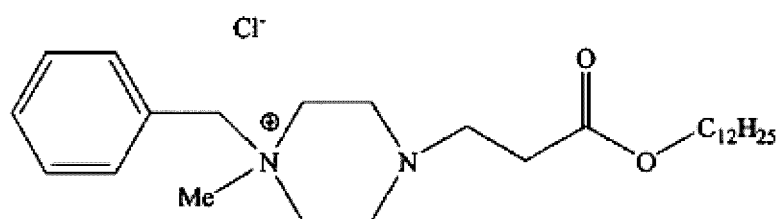
Em outra modalidade, a composição compreende a seguinte fórmula:

Em outra modalidade, a composição compreende a

20 seguinte fórmula:



25



A composição é aplicada a um meio aquoso que contém
30 vários níveis de salinidade.

Em uma modalidade, o fluido tem uma salinidade de 1% a 20% em peso/peso (w/w) de sólidos totais dissolvidos (TDS).

A composição é aplicada a um meio aquoso que contém vários níveis de corte de água. Alguém de experiência ordinária na técnica interpretaria corte de água como
5 significando o % de água em uma composição contendo uma mistura de óleo e água.

Em uma modalidade, o corte de água é de 1 a 60% em peso/peso dos sólidos dissolvidos totais.

10 Várias metodologias de síntese, que podem ser apreciadas por alguém de experiência ordinária na técnica, podem ser utilizadas para fazer as composições reivindicadas. Estas composições são em seguida utilizadas em métodos de inibição da formação de aglomerados de
15 hidrato.

Em uma modalidade, uma composição é preparada reagindo-se um acrilato de alquila com 1-metilpiperazina.

Em uma outra modalidade, o acrilato é um acrilato de laurila.

20 Em outra modalidade, a composição contém um sal de amônio quaternário preparado reagindo-se 3-(4-metilpiperazin-1-il) de dodecila com um haleto de benzila ou alquila. As composições desta invenção podem conter uma ou mais substâncias químicas adicionais.

25 Várias formulações podem ser apreciadas por alguém de experiência ordinária na técnica e podem ser feitas sem experimentação indevida.

Em uma modalidade, a composição também compreende um ou mais inibidores de hidrato.

30 Em outra modalidade, a composição também compreende um

ou mais inibidores de hidrato termodinâmicos, um ou mais inibidores de hidrato cinéticos, um ou mais anti-aglomerantes, ou uma combinação dos mesmos.

Em outra modalidade, a composição também compreende um
5 ou mais inibidores de asfaleno, inibidores de parafina, inibidores de corrosão, inibidores e escama, emulsificantes, purificadores de água, dispersantes, desmembradores de emulsão, ou uma combinação dos mesmos.

Em outra modalidade, a composição também compreende um
10 ou mais solventes polares ou não polares ou uma mistura dos mesmos.

Em outra modalidade, a composição também compreende um
ou mais solventes selecionados de isopropanol, metanol, etanol, nafta aromática pesada, tolueno, etileno glicol,
15 EGMBE, éter de monoetila de dietileno glicol, xileno, ou uma combinação dos mesmos.

O meio aquoso no qual as composições e/ou formulações são aplicadas pode estar contido em muitos tipos diferentes de aparatos, especialmente aqueles que transportam um meio
20 aquoso de um ponto para outro ponto, por exemplo, em uma modalidade, o meio aquoso está contido em uma tubulação de óleo e gás.

Em outra modalidade, o meio aquoso está contido em refinarias, por exemplo, vasos de separação, unidades de
25 desidratação, linhas de gás, e tubulações.

As composições da presente descrição e/ou formulações das mesmas podem ser aplicadas a um meio aquoso de vários modos que seriam apreciados por alguém de experiência ordinária na técnica. Alguém de experiência ordinária na
30 técnica apreciaria estas técnicas e os vários locais aos

quais as composições ou substâncias químicas podem ser aplicadas.

Em uma modalidade, as composições e/ou formulações são bombeadas para dentro da tubulação de óleo/gás utilizando-se uma linha umbilical. Em uma outra modalidade, os sistemas de injeção capilar podem ser utilizados para liberar os tensoativos, neste caso anti-aglomerantes. A Patente U.S. No. 7.311.144 fornece uma descrição de um aparato e métodos relacionados à injeção capilar, que está aqui incorporada por referência.

Várias quantidades de dosagem de uma composição e/ou formulação podem ser aplicadas ao meio aquoso para inibir a formação de aglomerados de hidrato. Alguém de experiência ordinária na técnica seria capaz de calcular a quantidade de anti-aglomerante para uma determinada situação, por exemplo, teor de meio aquoso pode ser um fator, sem experimentação indevida.

Em uma modalidade, a faixa de dose para o inibidor de corrosão que é aplicado a um meio aquoso, por exemplo, meio aquoso contido em uma tubulação de óleo/gás, é entre 0,1% em volume a 2% em volume com base no corte de água.

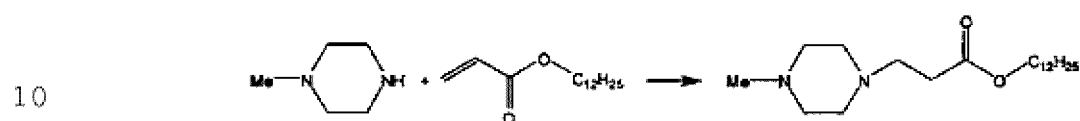
As metodologias descritas na presente invenção podem ser utilizadas com outras composições que são proporcionais no escopo com esta descrição do pedido. Outras substâncias químicas utilizadas para inibir a formação de aglomerantes em fluidos, que estão fora da fórmula genérica específica descrita acima, porém são proporcionais no escopo com a fórmula genérica das composições reivindicadas, podem ser utilizadas se as condições do sistema permitirem que as composições inibam a formação de aglomerantes (aglomerados

de hidrato); este protocolo pode ser obtido sem experimentação indevida, especificamente, por exemplo, o teste de agitação descrito abaixo pode ser utilizado na determinação se uma substância química funciona ou não.

5 EXEMPLOS

I. Síntese de Composições/Substâncias Químicas AA

A. Síntese de 3-(4-metilpiperazin-1-il)propanoato de dodecila:



Em um frasco de cintilação de 40 mL, 12,0g (0,05 moles) de acrilato de laurila é carregado seguido pela adição lenta de 5,0g (0,05 moles) de 1 -metil piperazina.

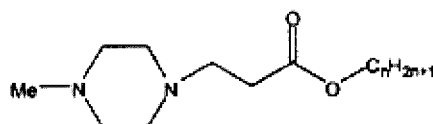
15 A mistura é agitada utilizando uma barra agitadora magnética e aquecida a 85°C durante pelo menos 16 horas utilizando um bloco de aquecimento. O produto final é um líquido marrom claro em temperatura ambiente. Conversão completa fica evidente a partir da necessidade de prótons de olefina nos espectros de ¹H-NMR. ¹H-NMR (300 MHz, CDC13): δ 3,83 (t, 6,6Hz, 2H), 2,45 (t, 7,3Hz, 2H), 2,24 (m, 10H), 2,02 (s, 3H), 1,38 (t, 6,8Hz, 2H), 1,03 (m, 18H), 0,65 (t, 7,1Hz, 3H), ¹³C-NMR (75MHz, CDC13): δ 171,78, 63,92, 54,64, 53,12, 52,39, 45,53, 31,93, 31,45, 29,19, 21,17, 29,12, 29,08, 28,89, 28,80, 28,20, 25,47, 22,20, 13,63.

25

Exemplos 1 a 5 são produtos da reação de acrilatos de alquila comercialmente disponíveis com 1-metilpiperazina. O comprimento de cadeia da porção de hidrófobo dos

30 tensoativos varia de butila para beenila (C₂₂). Os

exemplos 1 a 3 são solúveis em metanol ao mesmo tempo em que os exemplos 4 e 5 dissolvem em éter de monobutila de etileno glicol (EGMBE). Os exemplos 1 a 6 foram dissolvidos a 20% em peso/peso com base o ingrediente ativo para o teste anti-aglomeração.

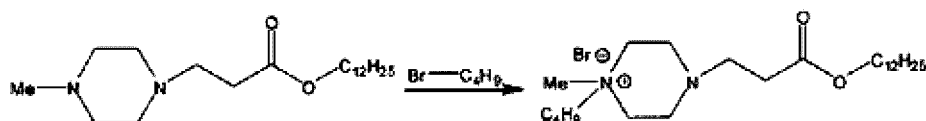


10

Exemplo	n	Solvente
1	4	Metanol
2	6	Metanol
3	12	Metanol
4	18	EGMBE
5	18 (47%), 20 (10%), 22 (43%)	EGMBE

15

B. Síntese de brometo de 1-butil-4-(3-dodecilóxi)3-oxopropil)-1-metilpiperazin-1-íneo:



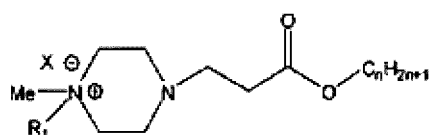
20

Em um frasco redondo de 100-mL, 5,0g (0,015 moles) de 3-(4-metilpiperazin-1-il)propanoato de dodecila e 7,3g (0,044 moles) de brometo de butila são combinados com 10 mL de álcool isopropílico. Esta solução é aquecida ao refluxo durante a noite. A cromatografia de camada fina (TLC) foi utilizada para monitorar o progresso da reação com 1:1 de metanol/tolueno como uma fase móvel e iodo para revelar os componentes na placa. Após a reação ser concluída, o solvente e excesso de brometo de butila são evaporados sob vácuo. Finalmente, o sólido resultante é secado em vácuo a

30

120°C. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3,92 (t, 5,9Hz, 2H), 3,76 (m, 2H), 3,56 (m, 4H), 3,35 (s, 3H), 2,91 (m, 6H), 2,46 (t, 6,6Hz, 2H), 1,67 (m, 2H), 1,47 (m, 2H), 1,12 (m, 24H), 0,74 (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3): δ 170,98, 64,61, 59,14, 51,84, 45,88, 31,44, 31,28, 30,81, 29,18, 29,16, 29,13, 29,08, 28,87, 28,81, 28,11, 25,50, 25,43, 22,21, 21,96, 21,60, 13,66, 13,49.

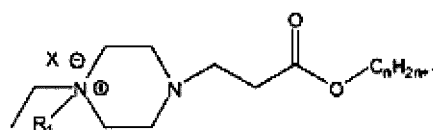
Exemplos 6 a 12 são os sais de amônio quaternário de 3-(4-metilpiperazin-1-il)propanoato de dodecila preparados das reações com haletos de benzila ou alquila. O comprimento de cadeia da porção de hidrófobo das faixas de tensoativo de butila para beenila (por exemplo, a mistura de C_{18} , C_{20} e C_{22}). Os exemplos 6 a 8 são insolúveis em metanol ao mesmo tempo em que os exemplos 11 e 12 são dissolvidos em éter de monobutila de etileno glicol (EGMBE). Exemplo 18 não é solúvel o suficiente para fazer 20% em peso/peso (com base no ingrediente ativo) de soluções em solventes orgânicos convencionais, entretanto, outros solventes podem ser utilizados/condições diferentes podem afetar o K_{sp} para permitir a solubilidade. Todos os outros exemplos foram dissolvidos para 60% em peso/peso (com base no ingrediente ativo) em seus respectivos solventes antes de sua avaliação de desempenho anti-aglomeração. "IPA" é álcool isopropílico.



Exemplo	n	R ₁	X ⁻	Solvente
6	4	-C ₄ H ₉	Br	Metanol

7	6	-C ₄ H ₉	Br	Metanol
8	12	-C ₄ H ₉	Br	Metanol
9	18	-C ₄ H ₉	Br	Não solúvel
10	18 (47%), 20 (10%), 22 (43%)	-C ₄ H ₉	Br	EGMBE
11	12	-C ₆ H ₁₃	Br	EGMBE
12	12	-C ₆ H ₁₃	Br	Metanol
13	8(ramificado, 2-etil hexil)	-C ₄ H ₉	Br	IPA/MeOH
14	4	-C ₆ H ₁₃	Br	IPA/MeOH
15	6	-C ₆ H ₁₃	Br	IPA/MeOH
16	8(ramificado, 2-etil hexil)	-C ₆ H ₁₃	Br	IPA/MeOH
17	4	-benzila	Cl	IPA/MeOH
18	6	-benzila	Cl	IPA/MeOH
19	8(ramificado, 2-etil hexil)	-benzila	Cl	IPA/MeOH
20	12	-benzila		IPA/MeOH

Exemplos 21-22 foram preparados reagindo-se 1-etil piperazina com vários acrilatos de alquila. Especificamente, os Exemplos 21-22 são sais de amônio quaternário preparados da reação da amina terciária e 1-bromobutano em IPA em uma concentração de 80% em peso/peso de sólidos com base nos ingredientes ativos. Após as reações serem concluídas, como determinado por TLC, o produto final é diluído para 60% em peso/peso de ingrediente ativo com metanol.



Exemplo	n	R ₁	X ⁻	Solvente
21	8 (ramificado, 2- etil hexil)	-C ₄ H ₉	Br	IPA/MeOH
22	12	-C ₄ H ₉	Br	IPA/MeOH

II. Teste de Anti-aglomerado (AA')

5 A. Procedimento de Célula de Agitação para Teste de Anti-Aglomerado em Óleo Bruto da Magnólia

Uma célula de agitação tem duas partes, um tubo de distribuição e um corpo de célula. O tubo de distribuição é preparado de armações de aço inoxidável que são soldadas.

10 Tem três hastes. Uma haste de entrada é utilizada para carregar gás para dentro da célula. Uma haste de saída é utilizada para liberar o gás para fora da célula. A terceira haste se conecta a um transdutor, que mede a pressão dentro da célula. O corpo da célula tem três

15 camadas. A camada externa é um tubo de policarbonato, com uma espessura que é 0,7 cm. A camada do meio é feita de um metal de aço inoxidável e é conectada ao tubo de distribuição. A camada interna contém um tubo de safira de alta pressão, que tem um diâmetro externo que é 2,8 cm, um

20 diâmetro interno que é 1,85 cm, e uma altura que é 5 cm. Este tubo de safira pode suportar até 2068,42 kPa (3000 psi). Uma esfera de aço inoxidável, que tem um diâmetro de 1,6 cm está localizada dentro de um tubo de safira para induzir a turbulência e misturar os fluidos durante o

25 processo de agitação.

O fluido geralmente contém três componentes

diferentes. Para este teste de Anti-Aglomerante, 7,2 mL de óleo bruto quente da magnólia é primeiro injetado na célula. Em seguida, 4,8 mL de uma solução contendo 7% em peso com base nos ativos de NaCl e água deionizada (DI) foi injetado na célula para fazer uma mistura de corte de água de 40%. As substâncias químicas AA são em seguida colocadas dentro da célula. A dosagem da substância química AA é com base na quantidade de fase aquosa. A condição inicial para o teste teve uma temperatura de 21°C. Cada célula é carregada por gás Green Canyon e pressurizada até 17236,89 kPa (2500 psi). As células foram agitadas durante pelo menos 1,5 a 2 horas até que o fluido fosse saturado e a pressão ficasse estável; em seguida a temperatura foi ajustada em 4°C. A sequência de agitação foi a seguinte: as células foram agitadas durante 16 horas (simulando o estado estável do fluxo); permanecidas estáticas durante 6 horas; e em seguida agitadas novamente durante 2 horas. O dado da pressão foi registrado durante este tempo. As observações foram tomadas a cada duas ou três horas antes que a agitação fosse interrompida e logo após o início do teste de agitação.

Os AAs utilizados acima foram diluídos no solvente apropriado (Veja LA. e LB.) para uma concentração final de 60% de ativos. A única exceção é o exemplo comparativo B que tem uma concentração de 40% de ativos em metanol. As soluções são em seguida dosadas para uma concentração final de 0,6% em vol. de AA (com base nos ativos) na fase aquosa. Por exemplo, um experimento típico em 40% de corte de água e um volume total de 12 mL exigirá 4,8 mL de salmoura, 7,2 mL de óleo, e 29 µL de solução de tensoativo. A mistura é

carregada na célula de agitação, como descrito acima, e uma esfera de aço inoxidável é adicionada para promover a mistura durante a parte da agitação do experimento.

B. Resultados da Anti-Aglomeração

5 A função principal das substâncias químicas de AA é dispersar as partículas de hidrato na fase de óleo ao mesmo tempo em que as prevenindo de coagular e causar tampões. Uma vez que os hidratos são dispersos na fase de óleo, quando o corte de água aumenta fica mais difícil de se
10 obter desempenho de anti-aglomeração.

As AAs são diluídas no solvente apropriado (Veja, LA. e LB.) para uma concentração final de 60% de ativos. A única exceção é o exemplo comparativo B que tem uma concentração de 40% de ativos em metanol. As soluções são
15 em seguida dosadas para obter uma concentração final de 0,6% em volume de AA (com base nos ativos) na fase aquosa. Por exemplo, um experimento típico em 40% de corte de água e um volume total de 12 mL exigirá 4,8 mL de salmoura, 7,2 mL de óleo, e 29 µL de solução de tensoativo (contendo AA).
20 A mistura é carregada na célula de agitação e uma esfera de aço inoxidável é em seguida adicionada para promover a mistura durante a parte de agitação do experimento. Em seguida, as células são colocadas dentro de um tanque com a temperatura controlada a 21°C e pressurizado a 17236,89 kPa
25 (2500 psi) com gás de metano. A temperatura do tanque de célula de agitação é gradualmente ajustada para 4°C ao mesmo tempo em que agitando. As células são agitadas durante 16 horas (simulando o fluxo de estado estável) seguidas por um confinamento de 6 horas, em seguida mais 2
30 horas de agitação.

A tabela abaixo mostra tais cortes de água máximos que cada Exemplo ou Exemplo Comparativo pode manipular ao mesmo tempo em que prevenindo a formação de tampão de hidrato dentro das células de agitação. O Exemplo Comparativo A não contém nenhuma proteção AA e os tampões d hidrato se formam em qualquer corte de água. Os Exemplos Comparativos B e C são produtos incumbentes utilizados para aplicações de AA e ambos deles podem manipular até 40% de corte de água em uma condição de teste. Os exemplos 1 e 2 demonstram eficácia similar àquela dos Exemplos Comparativos B e C. É interessante notar que os Exemplos 1 e 2 contêm grupos hidrofóbicos relativamente curtos e que os grupos hidrofílicos são aminas terciárias. Os exemplos 3, 4, 5, e 10 falharam no teste de AA em cortes de água tão baixos quanto 35%. Estes quatro Exemplos apresentam longas caldas hidrofóbicas, que podem causar solubilidade limitada do componente ativo na fase aquosa. O Exemplo 6 também falhou em 35% de corte de água, porém a razão para o fraco desempenho pode ser atribuída à combinação de uma curta calda hidrofóbica e um sal de amônio quaternário altamente polar que torna o composto muito solúvel na fase aquosa. Os Exemplos 7, 8, 11, e 12 demonstraram melhor desempenho de AA dos que os Exemplos Comparativos B e C. O melhor desempenho total é obtido com o Exemplo 8, que pode manipular até 60% de corte de água nas células de agitação. O Exemplo 8 mostra uma melhora significativa na tolerância de corte de água quando comparado contra os Exemplos Comparativos B e C. Os Exemplos 15, 16, e 20 demonstram bom desempenho como LDHI anti-aglomeração (Veja, Tabela de Sistema de Avaliação R) em cortes de água de até 45-50%.

Todos os outros exemplos foram testados em 40% de corte de água, porém não foram capazes de prevenir a aglomeração de hidratos de gás nas células de agitação. A seguinte tabela estabelece quando uma falha/permissão ocorre para os

5 experimentos. As falhas não necessariamente significam uma falha absoluta porque outras condições do sistema podem resultar em uma permissão para o experimento que atualmente falhou.

Sistema de Avaliação de LDHI

Avaliação	Resultado do Teste	Observações
1	Falha	O rolamento da esfera ficou preso e/ou o nível do líquido diminuiu abaixo de uma quantidade observável.
2	Falha	Grandes a médios aglomerados estão presentes e/ou o nível de líquido diminuiu significativamente. Há resistência significativa ao rolamento da esfera na célula
3	Permissão marginal	Médios aglomerados são formados na área visível e/ou o nível de líquido diminuiu moderadamente. Há alguma resistência ao rolamento da esfera na célula.
4	Permissão	Pequenos aglomerados são formados e/ou o nível de líquido diminuiu levemente, porém a solução tem o fluxo livre sem impedimento.
5	Permissão	Hidratos muito pequenos e bem dispersos na fase de hidrocarboneto,

		nível de líquido elevado, e fluxo livre sem impedimento.	
Exemplo	% de Ingrediente Ativo	% de Dose	Corte de Água Máximo
Exemplo Comparativo A Nenhum AA	60	1,0	40%
Exemplo Comparativo B	40	1,5	40%
Exemplo Comparativo C	60	1,0	40%
1	60	1,0	40%
2	60	1,0	<35%
3	60	1,0	<35%
4	60	1,0	<35%
5	60	1,0	<35%
6	60	1,0	45%
7	60	1,0	60%
8	60	1,0	<35%
10	60	1,0	50%
11	60	1,0	45%
12	60	1,0	50%
13	60	1,0	<40%
14	60	1,0	50%
15	60	1,0	50%
16	60	1,0	<40%
17	60	1,0	<40%
18	60	1,0	<40%
19	60	1,0	45%
20	60	1,0	

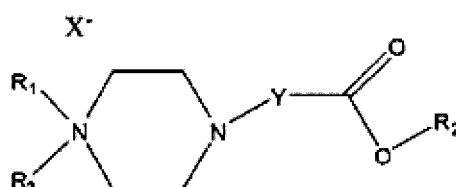
Os Exemplos 21 e 22 demonstraram efeitos de anti-

aglomeração similares àqueles dos Exemplos Comparativos B e C.

Exemplo	% de Ingrediente Ativo	% de Dose	Corte de Água Máximo
21	60	1.0	40%
22	60	1,0	40%

REIVINDICAÇÕES:

1. Composição, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende um composto com a seguinte fórmula e opcionalmente os sais da mesma:



onde R_1 é C_nH_{2n+1} , sendo que $n=0$ a 12; benzila; ou H;

10 onde R_2 é um C_4 a C_{22} alquila;

onde R_3 é C_nH_{2n+1} , sendo que $n=0$ a 12; benzila; ou H;

onde X^- é um halogênio ou um carboxilato e sendo que X^- está somente presente quando ambos R_1 e R_3 estão presentes;

15 onde $Y = (CH_2)_n$, sendo que n é 1 a 8; e

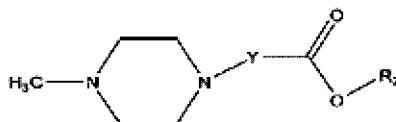
sendo que R_3 e R_1 não podem ser hidrogênio ao mesmo tempo.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que $Y = (CH_2)_H$, sendo que n é 1 a 4, opcionalmente sendo que Y é linear ou ramificado.

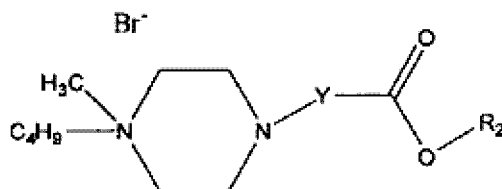
3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R_1 é um C_4 - C_6 alquila.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R_2 é um C_6 - C_{12} alquila.

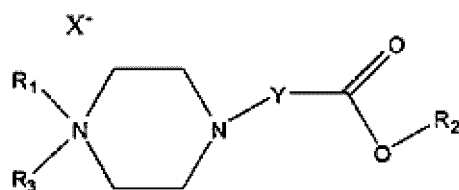
25 5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende um composto com a seguinte fórmula e opcionalmente os sais da mesma:



6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende um composto com a seguinte fórmula:



7. Método de inibir a formação de aglomerados de hidrato em um meio aquoso, compreendendo água, gás, e opcionalmente hidrocarboneto líquido **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende adicionar ao meio aquoso uma quantidade eficaz de anti-aglomerante de uma composição compreendendo um composto com a seguinte fórmula:



onde R_1 é C_nH_{2n+1} , sendo que $n=0$ a 12; benzila; ou H e sendo que R_1 é linear;

onde R_2 é um C_4 a C_{12} alquila;

20 onde R_3 é C_nH_{2n+1} , sendo que $n=0$ a 12; benzila; ou H e sendo que R_3 é linear;

onde X^- é um halogênio ou um carboxilato e sendo que X^- está somente presente quando ambos R_1 e R_3 estão presentes; onde $Y = (CH_2)_n$, sendo que n é 1 a 6; e

25 sendo que R_3 e R_1 não podem ser hidrogênio ao mesmo tempo.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que $Y = (CH_2)_n$, sendo que n é 1 a 4, opcionalmente sendo que Y é linear ou ramificado.

30 9. Método, de acordo com a reivindicação 7,

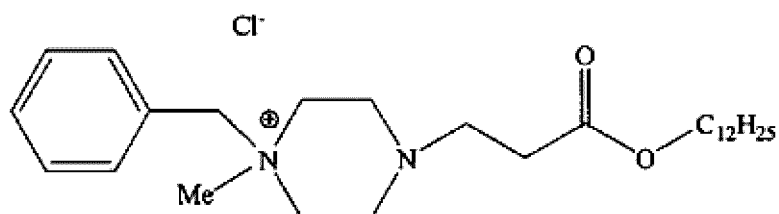
CARACTERIZADO pelo fato de que R_1 é um C_4 - C_6 alquila.

10. Método, de acordo com a reivindicação 7,
CARACTERIZADO pelo fato de que R_2 é uma C_6 - C_{12} alquila.

11. Método, de acordo com a reivindicação 7,
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o fluido está contido em uma refinaria ou tubulação de óleo ou gás.

12. Método, de acordo com a reivindicação 7,
CARACTERIZADO pelo fato de que a composição compreende um composto com a seguinte fórmula:

10



15