



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

(11) PI 1009504-7 B1

(22) Data do Depósito: 02/03/2010

(45) Data de Concessão: 28/08/2018



(54) Título: COMPOSIÇÕES PARA A INIBIÇÃO DA FORMAÇÃO DE AGLOMERADOS DE HIDRATO EM UM FLUIDO E MÉTODOS DE INIBIÇÃO DA FORMAÇÃO DE AGLOMERADOS DE HIDRATO EM UM FLUIDO

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

(30) Prioridade Unionista: 02/03/2009 US 12/396,076

(73) Titular(es): NALCO COMPANY

(72) Inventor(es): ERICK J. ACOSTA; PETER A.WEBBER

(85) Data do Início da Fase Nacional: 02/09/2011

**COMPOSIÇÕES PARA A INIBIÇÃO DA FORMAÇÃO DE AGLOMERADOS DE
HIDRATO EM UM FLUIDO E MÉTODOS DE INIBIÇÃO DA FORMAÇÃO DE
AGLOMERADOS DE HIDRATO EM UM FLUIDO**

Campo da Invenção

[001] Esta invenção refere-se a uma ou mais composições e métodos para a inibição da formação de aglomerados de hidrato em um fluido que compreende água, gás e, opcionalmente, hidrocarboneto líquido, por exemplo, um fluido em uma refinaria ou tubulação de óleo ou gás.

Fundamentos da invenção

[002] Desde que Hammerschmidt descobriu em 1934 que os hidratos de gás bloqueiam as tubulações de gás, a pesquisa para a prevenção da aglomeração e formação de hidrato tem se tornado um assunto importante. Os hidratos de gás podem ser facilmente formados durante o transporte de óleo e gás em tubulações, quando as condições adequadas estão presentes. O teor de água, baixas temperaturas e pressão elevada são exigidas para a formação de hidratos de gás. A formação de hidratos de gás resulta muitas vezes em perda de produção de óleo, danos à tubulação e perigos de segurança aos trabalhadores de campo.

[003] Existem duas abordagens para evitar ou retardar 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 determinada pressão e teor de água. O metanol e etileno glicol estão entre os inibidores termodinâmicos mais comuns usados na indústria de óleo. Embora os inibidores termodinâmicos sejam completamente eficazes, exigem grandes

dosagens para se alcançar a alta concentração na fase aquosa. Os inibidores termodinâmicos são regularmente dosados em concentrações tão altas quanto 50% com base no teor de água, durante a produção de óleo e gás. Portanto, há um custo substancial associado ao transporte e armazenamento de grandes quantidades destes solventes. Uma alternativa de custo mais eficaz consiste no uso de LDHIs, à medida que exigem geralmente menos que uma dose de 2% com base no teor de água para inibir a nucleação ou crescimento de hidratos de gás. Existem dois tipos gerais de LDHI, os inibidores de hidrato cinéticos (KHIs) e antiaglomerantes (AAs/AA). Os KHIs funcionam mediante o atraso do crescimento de cristais de hidrato de gás como anti-formadores de núcleo. Os AAs permitem que os hidratos se formem, mas evitam, então, que se aglomerem e acumulem em massas maiores capazes de causar obstruções em tubulações de óleo e gás. Um AA possibilita que os hidratos de gás se formem, porém, no formato de uma pasta fluida dispersa na fase de hidrocarboneto líquido. Em geral, o teor de água deveria ser abaixo de 50%, devido ao fato de que, de outra forma, a pasta fluida se torna viscosa demais para transportar.

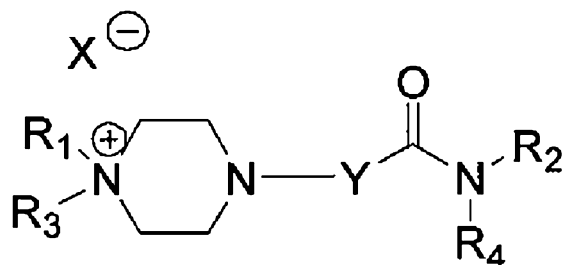
[004] Há uma necessidade contínua por métodos novos e eficazes de inibição da formação de aglomerados de hidrato, particularmente, aqueles que são capazes de operar sob teores de água maiores.

Sumário da invenção

[005] A invenção refere-se a composições, por exemplo, antiaglomerantes, assim como métodos para a inibição da formação de aglomerados de hidrato em um fluido que

compreende água, gás e, opcionalmente, hidrocarboneto líquido.

[006] Em um aspecto, a presente invenção fornece uma composição que compreende a seguinte fórmula e, opcionalmente, sais da mesma:



onde R_1 é $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, em que $n=0$ a 12; benzila; ou H;

onde R_2 é um alquila C_4 a C_{22} ;

onde R_3 é $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, em que $n=0$ a 12; benzila; ou H;

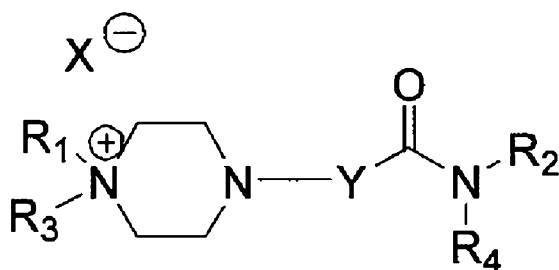
onde R_4 é $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, em que $n=0$ a 22; ou H

onde X^- é um ânion, halogênio, um carboxilato ou um sulfato e em que X^- somente está presente quando tanto R_1 como R_3 estão presentes;

onde $\text{Y} = (\text{CH}_2)_n$, em que $n=1$ a 8; e

em que R_3 e R_1 não podem ser hidrogênio ou $n=0$ ao mesmo tempo.

[007] Em outro aspecto, a presente invenção fornece um método de inibição da formação de aglomerados de hidrato em um fluido que compreende água, gás e, opcionalmente, hidrocarboneto líquido, que compreende a adição, ao fluido, de uma quantidade eficaz de uma composição que compreende a seguinte fórmula e, opcionalmente, sais da mesma:



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

onde R_2 é uma alquila C_4-C_{22} ;

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

onde R_4 é C_nH_{2n+1} , em que $n=0$ a 22; ou H

onde X^- é um ânion, halogênio, um carboxilato ou um sulfato e em que X^- somente está presente quando tanto R_1 como R_3 estão presentes;

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

em que R_3 e R_1 não podem ser hidrogênio ou $n= 0$ ao mesmo tempo.

Descrição detalhada da invenção

A. COMPOSIÇÕES

[008]Conforme mencionado acima, as composições contêm uma fórmula genérica.

[009]Em uma modalidade, as composições contêm diversas quantidades de composições diferentes que se incluem na fórmula reivindicada.

[010]Em outra modalidade, os grupos alquila de R_1 e/ou R_2 e/ou R_4 são lineares, ramificados, cíclicos e/ou insaturados.

[011]Em outra modalidade, o R_3 é um grupo metila ou etila. Quando possível, os grupos alquila podem ser lineares ou ramificados.

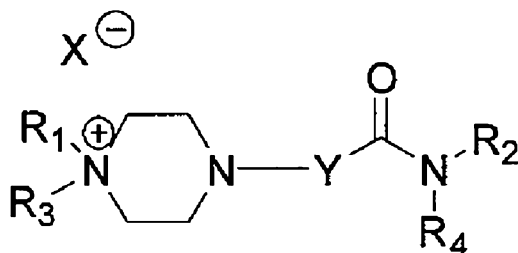
[012]Em outra modalidade, o halogênio é cloro, bromo ou iodo. O halogênio é na forma iônica quando está associado à composição.

[013]Em outra modalidade, $Y=(CH_2)_n$, em que $n= 1$ a 4. Quando possível, Y é linear ou ramificado.

[014]Em outra modalidade, R_1 é uma alquila C_4-C_8 .

[015] Em outra modalidade, R_2 é uma alquila C_6-C_{18} .

[016] Em outra modalidade, a composição contém a seguinte fórmula e, opcionalmente, sais da mesma:



onde R_1 é C_4H_9 , C_6H_{13} , C_8H_{17} , ou benzila;

onde R_2 é um C_8H_{17} , $C_{12}H_{25}$, ou $C_{18}H_{35}$;

onde R_3 é CH_3 ou C_2H_5 ;

onde R_4 é C_nH_{2n+1} , em que $n=0$ a 22; ou H

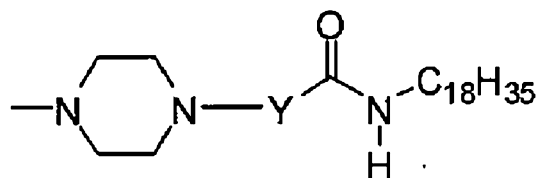
onde X^- é um ânion, halogênio, um carboxilato ou um sulfato e em que X^- somente está presente quando tanto R_1 como R_3 estão presentes;

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

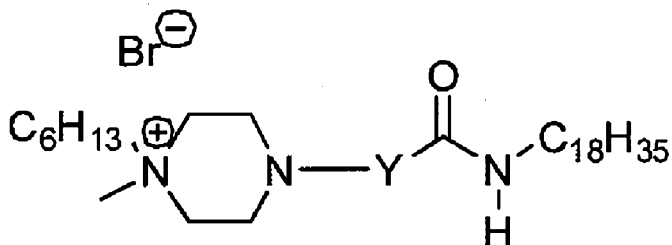
em que R_3 e R_1 não podem ser hidrogênio ou $n=0$ ao mesmo tempo.

[017] Em uma modalidade adicional, $Y=(CH_2)_n$, em que $n=1$ a 2.

[018] Em outra modalidade, a composição contém a seguinte fórmula e, opcionalmente, sais da mesma:



[019] Em outra modalidade, a composição contém a seguinte fórmula:



[020] Diversas metodologias sintéticas, as quais podem ser observadas por um versado na técnica, podem ser utilizadas para fazer as composições reivindicadas.

[021] Em uma modalidade, uma composição é produzida mediante a reação de um acrilato de alquila com 1-metilpiperazina e, então, reagindo subsequentemente o produto resultante com uma amina para formar uma amida e reagindo a dita amida com um haleto de alquila.

[022] Em uma modalidade adicional, a amina é oleilamina.

[023] Em uma modalidade adicional, o haleto de alquila é 1-bromohexano.

[024] As composições destas invenção podem conter um ou mais produtos químicos adicionais. Diversas formulações podem ser observadas por um versado na técnica e podem ser feitas sem experimentação indevida.

[025] Em uma modalidade, a composição compreende, adicionalmente, um ou mais inibidores de hidrato.

[026] Em outra modalidade, a composição compreende, adicionalmente, um ou mais inibidores de hidrato termodinâmicos, um ou mais inibidores de hidrato cinéticos, um ou mais antiaglomerantes, ou uma combinação da mesma.

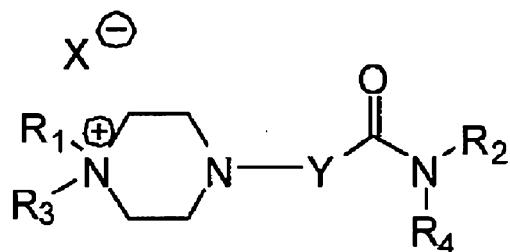
[027] Em outra modalidade, a composição compreende, adicionalmente, um ou mais inibidores de asfalto, inibidores de parafina, inibidores de corrosão, inibidores de escama, emulsificantes, clarificadores de água, dispersantes, quebradores de emulsão, ou uma combinação dos mesmos.

[028] Em outra modalidade, a composição compreende, adicionalmente, um ou mais solventes polares ou não-polares ou uma mistura dos mesmos.

[029] Em outra modalidade, a composição compreende, adicionalmente, um ou mais solventes selecionados a partir de isopropanol, metanol, etanol, nafta aromática pesada, tolueno, etileno glicol, éter monobutílico de etilenoglicol (EGMBE), éter monoetílico de dietilenoglicol, xileno, querosene, diesel, isobutanol, heptano, ou uma combinação dos mesmos.

B. MÉTODOS

[030] Conforme mencionado acima, a presente invenção fornece um método de inibição da formação de aglomerados de hidrato em um fluido que compreende água, gás e, opcionalmente, hidrocarboneto líquido que compreende a adição, ao fluido, de uma quantidade eficaz de uma composição que compreende a seguinte fórmula e, opcionalmente, sais da mesma:



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

onde R_2 é uma alquila C_4 a C_{22} ;

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

onde R_4 é C_nH_{2n+1} , em que $n=0$ a 22; ou H

onde X^- é um ânion, halogênio, um carboxilato ou um sulfato e em que X^- somente está presente quando tanto R_1 como R_3 estão presentes;

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

em que R_3 e R_1 não podem ser hidrogênio ou $n=0$ ao mesmo tempo.

[031] Em uma modalidade, as composições contêm diversas quantidades de composições diferentes que se incluem na fórmula reivindicada.

[032] Em outra modalidade, os grupos alquila de R_1 e/ou R_2 e/ou R_4 são lineares, ramificados, cíclicos e/ou insaturados.

[033] Em outra modalidade, R_3 é um grupo metila ou etila. Quando possível, os grupos alquila podem ser lineares ou ramificados.

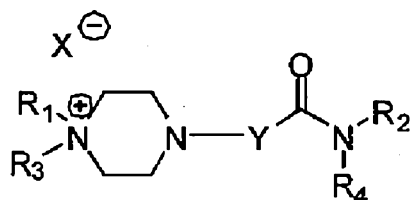
[034] Em outra modalidade, o halogênio é cloro, bromo ou iodo. O halogênio é na forma iônica quando está associado à composição.

[035] Em outra modalidade, $Y = (CH_2)_n$, em que $n = 1$ a 4 . Quando possível, Y é linear ou ramificado.

[036] Em outra modalidade, R_1 é uma alquila C_4-C_8 .

[037] Em outra modalidade, R_2 é uma alquila C_6-C_{18} .

[038] Em outra modalidade, a composição contém a seguinte fórmula e, opcionalmente, sais da mesma:



onde R_1 é C_4H_9 , C_6H_{13} , C_8H_{17} , ou benzila;

onde R_2 é um C_8H_{17} , $C_{12}H_{25}$ ou $C_{18}H_{35}$;

onde R_3 é CH_3 ou C_2H_5 ;

onde R_4 é C_nH_{2n+1} , em que $n = 0$ a 22 ; ou H

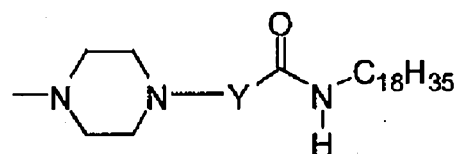
onde X^- é um ânion, halogênio, um carboxilato ou um sulfato e em que X^- somente está presente quando tanto R_1 como R_3 estão presentes;

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

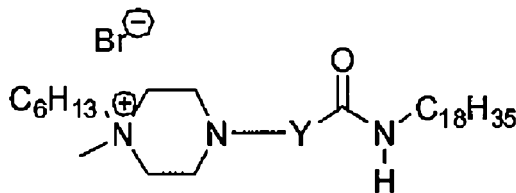
em que R_3 e R_1 não podem ser hidrogênio ou $n = 0$ ao mesmo tempo.

[039] Em uma modalidade adicional, $Y = (CH_2)_n$, em que $n = 1$ a 2.

[040] Em outra modalidade, a composição contém a seguinte fórmula e, opcionalmente, sais da mesma:



[041] Em outra modalidade, a composição contém a seguinte fórmula:



[042] A composição é aplicada a um fluido que contém diversos níveis de salinidade.

[043] Em uma modalidade, o fluido tem uma salinidade de 1 a 20 sólidos dissolvidos totais em peso (TDS).

[044] A composição é aplicada a um fluido que contém diversos níveis de teor de água. Um versado na técnica interpretaria o teor de água como a porcentagem (%) de água em uma composição que contém uma mistura de água e óleo.

[045] Em uma modalidade, o teor de água é a partir de mais que 0% a 100% em volume.

[046] Em outra modalidade, o teor de água é a partir de 1 a 60 por cento, em volume.

[047] Diversas metodologias sintéticas, as quais podem ser observadas por um versado na técnica, podem ser utilizadas para fazer as composições reivindicadas. Estas

composições are, então, utilizadas em métodos de inibição da formação de aglomerados de hidrato.

[048] Em uma modalidade, uma composição é produzida mediante a reação de um acrilato de alquila com 1-metilpiperazina e, então, reagindo subsequentemente o produto resultante com uma amina para formar uma amida e reagindo a dita amida com um haleto de alquila.

[049] Em uma modalidade adicional, a amina consiste em oleilamina.

[050] Em uma modalidade adicional, o haleto de alquila consiste em 1-bromohexano.

[051] As composições desta invenção podem conter um ou mais produtos químicos adicionais. Diversas formulações podem ser observadas por um versado na técnica e podem ser feitas sem experimentação indevida.

[052] Em uma modalidade, a composição compreende, adicionalmente, um ou mais inibidores de hidrato.

[053] Em outra modalidade, a composição compreende, adicionalmente, um ou mais inibidores de hidrato termodinâmicos, um ou mais inibidores de hidrato cinéticos, um ou mais antiaglomerantes, ou uma combinação dos mesmos.

[054] Em outra modalidade, a composição compreende, adicionalmente, um ou mais inibidores de asfalto, inibidores de parafina, inibidores de corrosão, inibidores de escama, emulsificantes, clarificadores de água, dispersantes, quebradores de emulsão, ou uma combinação dos mesmos.

[055] Em outra modalidade, a composição compreende, adicionalmente, um ou mais solventes polares ou não-polares ou uma mistura dos mesmos.

[056] Em outra modalidade, a composição compreende, adicionalmente, um ou mais solventes selecionados a partir de isopropanol, metanol, etanol, nafta aromática pesada, tolueno, etileno glicol, éter monobutílico de etilenoglicol (EGMBE), éter monoetílico de dietilenoglicol, xileno, querosene, diesel, isobutanol, heptano, ou uma combinação dos mesmos.

[057] O fluido no qual as composições e/ou formulações são aplicadas pode ficar contido em muitos tipos diferentes de aparelhos, especialmente, aqueles que transportam um fluido de um ponto a outro, por exemplo, em uma modalidade, o fluido é contido em uma tubulação de óleo e/ou gás.

[058] Em outra modalidade, o fluido é contido em refinarias, por exemplo, recipientes de separação, unidade de desidratação, linhas de gás e tubulações.

[059] As composições da presente descrição e/ou formulações das mesmas podem ser aplicadas a um fluido de diversas maneiras que seriam observadas por um versado na técnica. Um versado na técnica iria observar estas técnicas e os diversos locais nos quais as composições ou produtos químicos podem ser aplicados.

[060] Em uma modalidade, as composições e/ou formulações são bombeadas na tubulação de óleo/gás com o uso de um cabo umbilical. Em uma modalidade adicional, os sistemas de injeção capilar podem ser utilizados para liberar os tensoativos, neste caso, antiaglomerantes. A patente U.S. nº. 7.311.144 fornece uma descrição de um aparelho e métodos relacionados à injeção capilar, a qual está aqui incorporada a título de referência.

[061] Diversas quantidades de dosagem de uma composição

e/ou formulação podem ser aplicadas ao fluido para inibir a formação de aglomerados de hidrato. Um versado na técnica seria capaz de calcular a quantidade de antiaglomerante para uma determinada situação, por exemplo, o teor do meio aquoso poderia ser um fator, sem experimentação indevida.

[062] Em uma modalidade, a faixa de dosagem para o antiaglomerante 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 teor de água.

[063] As metodologias descritas na presente invenção podem ser utilizadas com outras composições que são equivalentes em escopo com esta descrição do pedido. Outros produtos químicos usados para a inibição da formação de aglomerantes em fluidos, os quais estão fora da fórmula genérica específica descrita acima, mas são equivalentes em escopo à fórmula genérica das composições reivindicadas, podem ser utilizados se as condições do sistema permitirem que as composições inibam a formação de aglomerantes (aglomerados de hidrato); este protocolo pode ser alcançado sem experimentação indevida, especificamente, por exemplo, o teste de oscilação descrito abaixo pode ser utilizado em determinar se um produto químico funciona ou não.

EXEMPLOS

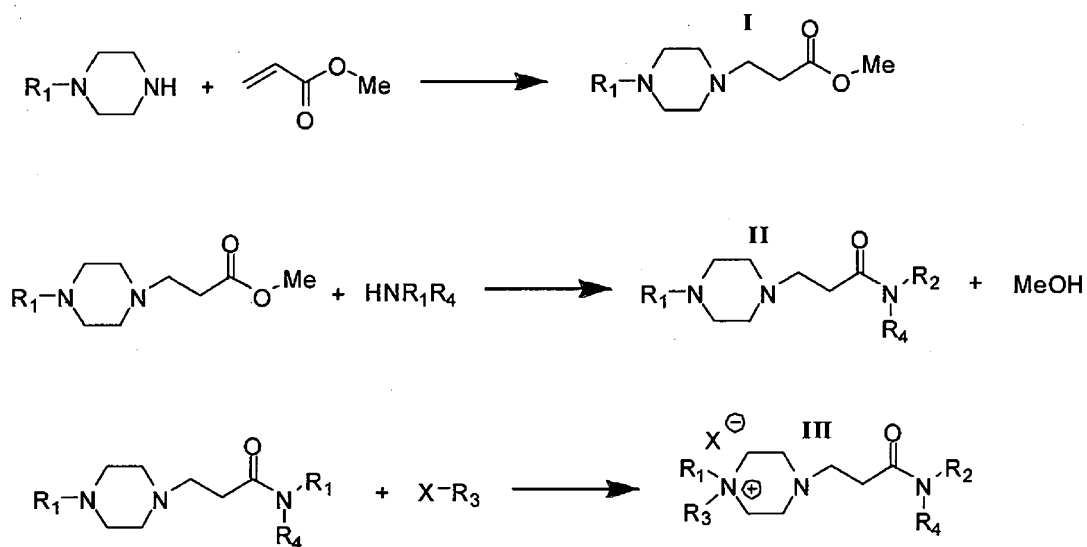
I. Síntese de Composições/Produtos químicos AA

Procedimento/Esquema Geral:

[064] A presente invenção refere-se à síntese e uso de tensoativos de beta-amino amida como produtos químicos de anti-aglomeração. Estes tensoativos apresentam grupos piperazina como a porção hidrofílica da molécula e um grupo

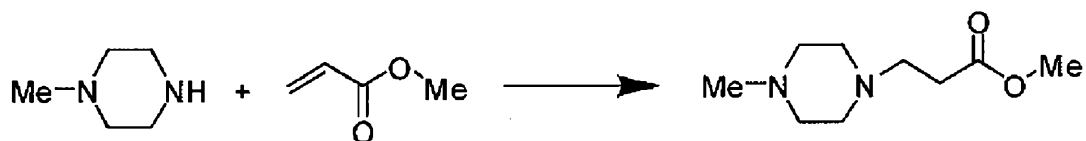
álquila graxo como hidrofóbicos. O esquema 1 mostra o procedimento sintético genérico para a preparação para os compostos de beta-amino amida. A primeira etapa da reação envolve uma reação de adição de Michael entre uma N-álquila piperazina e acrilato de metila para fazer o composto I (Estrutura I). Então, o composto I é reagido com um alquilamina para formar o aduto de amida II (Estrutura II) e libera metanol como um subproduto. A última etapa da síntese exige a reação de um haleto de álquila com o composto II para formar o tensoativo III (Estrutura III).

Esquema 1



Procedimento sintético representativo:

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

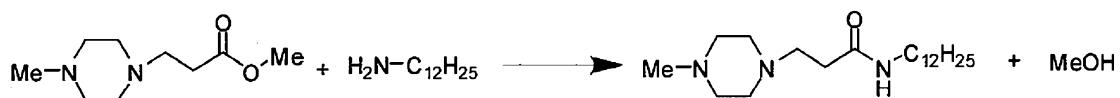


3-(4-metilpiperazin-1-il)propanoato de metila

[065] Em um frasco de fundo redondo com 3 gargalos de

500 ml, 150,0 g (1,7 moles) de acrilato de metila é carregado. O reator é resfriado para 0°C com o uso de um banho de gelo. Então, 77,0g (0,77 moles) de 1-metil piperazina são adicionados lentamente para evitar o superaquecimento da massa de reação. A temperatura deveria ser mantida abaixo de 50°C mediante o controle da taxa de adição de 1-metil piperazina. O superaquecimento pode causar a polimerização do acrilato de metila em excesso presente no reator. Uma vez que a adição é completa, a mistura é agitada com o uso de uma barra de agitação magnética e a temperatura ajustada para 50°C por ao menos 16 horas. Então, a reação é deixada resfriar a temperatura ambiente e o acrilato de metila em excesso é removido sob vácuo. O produto final é um líquido marrom claro em temperatura ambiente. A transformação é monitorada com cromatografia de camada fina (TLC) com o uso de CHCl₃/MeOH 9:1. A conversão completa é evidente a partir da falta de prótons olefínicos nos espectros de ¹H-NMR. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3,20 (s, 3H), 2,12 (t, 7,3Hz, 2H), 1,94 (m, 10H), 1,71 (s, 3H). ¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃): δ 171,31, 54,00, 52,41, 51,78, 50,22, 44,92, 30,96.

B. Síntese de N-dodecil-3-(4-metilpiperazin-1-il)propanamida:

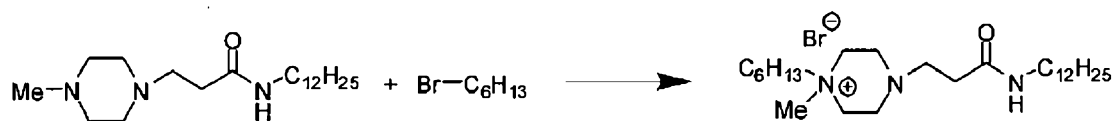


N-dodecil-3-(4-metilpiperazin-1-il)propanamida

[066] 40,0g (0,21 moles) de 3-(4-metilpiperazin-1-il)propanoato de metila e 39,7g (0,21 moles) de

dodecilamina são carregados em um frasco de fundo redondo com 3 gargalos de 250 ml equipado com um aparelho Dean-Stark, termopar e condensador de refluxo. A mistura é agitada com o uso de uma barra de agitação magnética e aquecida a 185°C por cinco horas. O volume de metanol que é destilado da reação é usado para monitorar o progresso da reação. A evidência da transformação química é observada por meio de análise de cromatografia de camada fina (TLC) com o uso de um CHCl₃/MeOH 4:1 como fase móvel. O produto final é um sólido amarelo claro em temperatura ambiente. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 2,98 (m, 2H), 2,07 (m, 15H), 1,27 (m, 2H), 1,0 (m, 18H), 0,65 (t, 6,7Hz, 3H). ¹³C- NMR (75MHz, CDCl₃): δ 171,70, 54,60, 54,39, 54,34, 53,45, 51,86, 45,39, 38,45, 31,60, 31,38, 29,14, 29,11, 28,93, 28,85, 28,83, 26,65, 22,15, 13,61.

C. Síntese de brometo de 4-(3-(dodecilamino)3-oxopropil)-1-hexil-1-metilpiperazin-1-io:



brometo de 4-(3-(dodecilamino)3-oxopropil)-1-hexil-1-metilpiperazin-1-io

[067] 30,0g (0,088 moles) de N-dodecil-3-(4-metilpiperazin-1-il)propanamida, 14,6g (0,088 moles) de 1-bromohexano e 11,2g de álcool isopropílico são carregados em um frasco de fundo redondo com 3 gargalos de 250 ml equipado com um termopar e condensador de refluxo. A mistura é agitada com o uso de uma barra de agitação magnética e aquecida ao refluxo de um dia para o outro.

Então, a massa de reação é resfriada a cerca de 40°C e diluída a 40% de sólidos ativos com 56g de metanol. A evidência da transformação química é observada por meio da análise de TLC com o uso de um CHCl₃/MeOH 4:1 como fase móvel. O produto final é uma solução marrom clara em temperatura ambiente. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3,10 (m, 5H), 2,90 (m, 10H), 2,36 (m, 4H), 1,34 (bs, 2H), 0,80 (m, 26H), 0,44 (m, 6H). ¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃): δ 170,94, 62,39, 59,24, 52,17, 48,35, 45,12, 38,39, 32,50, 30,75, 30,12, 28,52, 28,49, 28,38, 28,18, 28,18, 25,98, 24,85, 24,11, 21,50, 21,28, 20,74, 12,92, 12,74.

D. Amostras de teste

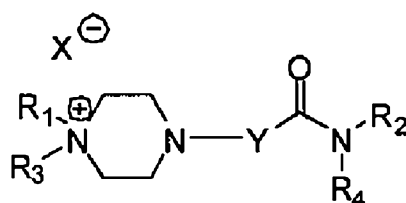


Tabela 1: Descrição da amostra

Exemplo	R ₂	R ₁	R ₃	X
Solução em branco	N/A	N/A	N/A	N/A
Exemplo comparativo A	N/A	N/A	N/A	N/A
Exemplo comparativo B	N/A	N/A	N/A	N/A
1	-C ₈ H ₁₇	Nenhum	- CH ₃	Nenhum
2	-C ₁₂ H ₂₅	Nenhum	- CH ₃	Nenhum
3	-(CH ₂) ₈ CH=CH(CH ₂) ₈ -H [cis isômero]	Nenhum	- CH ₃	Nenhum

4	$-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5-\text{H}$	Nenhum	- CH ₃	Nenhum
5	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4-\text{H}$	Nenhum	- CH ₃	Nenhum
6	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	Benzila	- CH ₃	Cl
7	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	Benzila	- CH ₃	Cl
8	$-(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8-\text{H}$ [cis isômero]	Benzila	- CH ₃	Cl
9	$-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5-\text{H}$	Benzila	- CH ₃	Cl
10	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4-\text{H}$	Benzila	- CH ₃	Cl
11	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	n- Butila	- CH ₃	Br
12	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	n- Butila	- CH ₃	Br
13	$-(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8-\text{H}$ [cis isômero]	n- Butila	- CH ₃	Br
14	$-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5-\text{H}$	n- Butila	- CH ₃	Br
15	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4-\text{H}$	n- Butila	- CH ₃	Br
16	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	n-Hexil	- CH ₃	Br
17	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	n-Hexil	- CH ₃	Br
18	$-(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8-\text{H}$ [cis isômero]	n-Hexil	- CH ₃	Br

19	$-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5-\text{H}$	n-Hexil	- CH ₃	Br
20	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4-$ H	n-Hexil	- CH ₃	Br

II. Teste de antiaglomerante (AA)

A. Procedimento de célula de oscilação para teste de anti-aglomeração em óleo bruto de magnólia

[068] Uma célula de oscilação tem duas partes, um coletor e um corpo de célula. O coletor é composto de acessórios de aço inoxidável que são soldados em conjunto. Tem três hastes. Uma haste de entrada é usada para carregar gás na célula. Uma haste de saída é usada para liberar o gás para fora da célula. A terceira haste se conecta a um transdutor, o qual mede a pressão no interior da célula. O corpo de célula tem três camadas. A camada externa consiste em um tubo de policarbonato, com uma espessura que é de 0,7 cm. A camada intermediária é feita de um metal de aço inoxidável e é conectada ao coletor. A camada interna contém um tubo de safira de alta pressão, o qual tem um diâmetro externo de 2,8 cm, um diâmetro interno de 1,85 cm e um comprimento de 5 cm. Este tubo de safira pode suportar a pressão até 3000 psi. Uma bola de aço inoxidável, a qual tem 1,6 cm de diâmetro, fica localizada no interior de um tubo de safira para induzir a turbulência e misturar os fluidos durante o processo de oscilação.

[069] O fluido contém usualmente três componentes diferentes. Para este teste de antiaglomerante, 7,2 mL de óleo bruto de magnólia quente é primeiro injetado na célula. Em seguida, 4,8 mL de uma solução que contém 7%, em peso, de NaCl em água DI foi injetado na célula para fazer

uma mistura com 40% de teor de água. Os produtos químicos AA são, então, colocados na célula. A dosagem do produto químico AA tem por base a quantidade de fase aquosa. A condição inicial para o teste tinha uma temperatura de 21°C. Cada célula é carregada por gás de Green Canyon e pressurizada até 2500 psi. As células foram osciladas por ao menos 1,5 a 2 horas, até que o fluido fosse saturado e a pressão se tornasse estável; então, a temperatura foi ajustada em 4°C. A sequência de oscilação foi conforme exposto a seguir: as células foram osciladas por 16 horas (simulando o fluxo de estado estacionário); permaneceram estáticas por 6 horas; e, então, osciladas novamente por 2 horas. Os dados de pressão foram registrados durante este período. As observações foram tomadas a cada duas ou três horas antes que a oscilação fosse interrompida e exatamente após o início do teste de oscilação.

[070] Os AAs utilizados acima foram diluídos em metanol a 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, então, dosadas para se obter uma concentração final de 0,6%, em volume, de AA (com base em ativos) na fase aquosa. Por exemplo, um experimento típico em 40% de teor de água e um volume total de 12 mL irá exigir 4,8 mL de salmoura, 7,2 mL de óleo e 29 µL de solução de tensoativo. A mistura é carregada na célula de oscilação, conforme descrito acima, e uma bola de aço inoxidável é adicionada para promover a mistura durante a parte de oscilação do experimento.

[071] O desempenho do inibidor de hidrato é classificado a partir de 1 (o pior desempenho) a 5 (o melhor) com base

nos seguintes critérios:

Sistema de classificação de LDHI

Classificação	Resultado do teste	Observações
1	Falha	A bola de oscilação está grudada e/ou o nível de líquido tem diminuído abaixo de uma quantidade observável
2	Falha	Aglomerados grandes a médios estão presentes e/ou o nível de líquido tem diminuído significativamente. Há resistência significativa à oscilação da bola na célula.
3	Aprovação marginal	Aglomerados médios são formados na área visível e/ou o nível de líquido tem diminuído moderadamente. Há alguma resistência à oscilação da bola na célula.
4	Aprovação	Aglomerados pequenos são formados e/ou o nível de líquido tem diminuído ligeiramente, mas a solução está em fluxo livre sem impedimento.
5	Aprovação	Hidratos minúsculos e bem dispersos na fase de hidrocarboneto, alto nível de líquido e fluxo livre sem

		impedimento.
--	--	--------------

B. Resultados de anti-aglomeração

[072]A função de produtos químicos AA consiste em dispersar as partículas de hidrato na fase oleosa, enquanto que evita que as mesmas coagulem e causem obstruções. Desde que os hidratos sejam dispersos na fase oleosa, à medida que o teor de água aumenta, se torna mais difícil alcançar o desempenho de anti-aglomeração.

[073]Os AAs são diluídos em metanol a uma concentração final de 40% ou 60% de ativos. As soluções são, então, dosadas para se obter uma concentração final de 0,6%, em volume, de AA (com base em ativos) na fase aquosa. Por exemplo, um experimento típico em 40% de teor de água e um volume total de 12 mL irá exigir 4,8 mL de salmoura, 7,2 mL de óleo e 29 µL de solução de tensoativo (contendo AA). A mistura é carregada na célula de oscilação e uma bola de aço inoxidável é, então, adicionada para promover a mistura durante a parte de oscilação do experimento. Então, as células são colocadas no interior de um tanque de temperatura controlada a 21°C e pressurizadas a 2500 psi com gás de metano. A temperatura do tanque de célula de oscilação é gradualmente ajustada a 4°C, com oscilação. As células são osciladas por 16 horas (simulando fluxo de estado estacionário) seguido por um confinamento de 6 horas, então, 2 horas adicionais de oscilação.

[074]A tabela abaixo mostra os dados de teor de água. Os exemplos 1 a 5 são tensoativos não-quaternários de Estrutura II que contêm diferentes alquil amidas como o grupo hidrofóbico. Estes materiais consistem nos intermediários para a preparação dos tensoativos de amônio

quaternários de Estrutura III. Foram avaliados acerca do desempenho de anti-aglomeração e comente o exemplo 3, o qual contém uma grupo oleil amida, demonstrou desempenho de anti-aglomeração em 40% de teor de água. Os exemplos 6 a 10 consistem na série de tensoativos de sais de amônio quaternários de benzila. A avaliação destes tensoativos nas células de oscilação demonstrou que não são eficazes na prevenção da aglomeração de hidrato em 40% de teor de água.

[075] Os sais de amônio quaternários de n-butila descritos nos exemplos 11 e 13 consistiram em produtos químicos de anti-aglomeração eficazes. Mostraram bom desempenho em teores de água de até 45%. Estes dois exemplos são compostos de n-octil e oleil amidas como o grupo hidrofóbico, respectivamente. Surpreendentemente, o exemplo 12, o qual contém o grupo n-dodecil amida, falhou em 40% de teor de água. Este resultado é inesperado com base nas experiências anteriores; os tensoativos que contêm grupos n-dodecil tendem a serem mais eficazes do que quando os grupos hidrofóbicos mais curtos são usados. No entanto, os resultados a partir deste único experimento não representam necessariamente uma falha absoluta, devido ao fato de que outras condições do sistema podem resultar em uma aprovação para os experimentos atualmente fracassados, por exemplo, menores teores de água, salmouras diferentes, composições de gás diferentes, outros óleos brutos.

[076] Em geral, o melhor desempenho de anti-aglomeração é observado para os tensoativos nos exemplos 16 a 20. Estes compostos apresentam grupos n-hexil como o grupo R_2 e diferentes alquil amidas. O AA mais eficaz é mostrado no exemplo 18, onde a oleil amida consiste no grupo

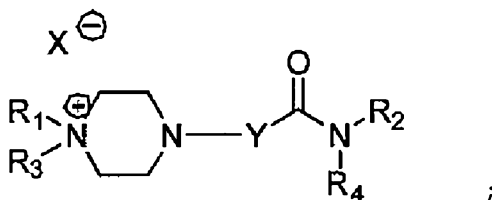
hidrofóbico do tensoativo. Este composto é eficaz na prevenção da aglomeração de hidratos de gás em teores de água tão altos quanto 60% em experimentos de célula de oscilação. Outro composto de grande desempenho é observado no exemplo 17, onde o grupo R_1 consiste no grupo n-dodecil. Este tensoativo fornece inibição de aglomeração de hidrato em teores de água de até 55%. O exemplo 16, o qual apresenta um grupo n-octil amida, também demonstrou bom desempenho ao passar no teste de AA em 45% de teor de água. Em suma, o desempenho de AA ótimo é observado para a série de tensoativos que contêm o grupo n-hexil na posição R_2 . As falhas não representam necessariamente uma falha absoluta, devido ao fato de que outras condições do sistema podem resultar em uma aprovação para os experimentos atualmente fracassados.

Exemplo	% de ingrediente ativo	Dose %	Teor de água máximo
Solução em branco	N/A	N/A	Nenhum
Exemplo comparativo A	60	1,0	40%
Exemplo comparativo B	40	1,5	40%
1	60	1,0	<40%
2	60	1,0	<40%
3	60	1,0	40%
4	40	1,5	Não testado ainda
5	40	1,5	Não testado ainda
6	60	1,0	<40%

7	60	1,0	<40%
8	60	1,0	<40%
9	40	1,5	Não testado ainda
10	40	1,5	<40%
11	60	1,0	45%
12	60	1,0	<40%
13	60	1,0	45%
14	40	1,5	45%
15	40	1,5	40%
16	60	1,0	45%
17	60	1,0	55%
18	60	1,0	60%
19	40	1,5	<40%
20	40	1,5	45%

REIVINDICAÇÕES

1. Composição para a inibição da formação de aglomerados de hidrato em um fluido que compreende água, gás e, opcionalmente, hidrocarboneto líquido, a composição **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende a seguinte fórmula e, opcionalmente, sais da mesma:



onde R_1 é C_4H_9 , C_6H_{13} , C_8H_{17} , ou benzila;

onde R_2 é C_8H_{17} , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, ou $\text{C}_{18}\text{H}_{35}$;

onde R_3 é CH_3 ou C_2H_5 ;

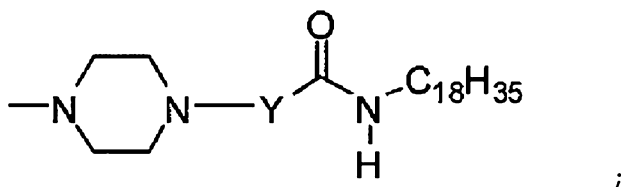
onde R_4 é H ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, em que $n=0$ a 22;

onde X^- é um ânion, halogênio, um carboxilato ou um sulfato e em que X^- somente está presente quando R_1 e R_3 estão presentes;

onde $\text{Y} = (\text{CH}_2)_n$, em que $n=1$ a 8; e

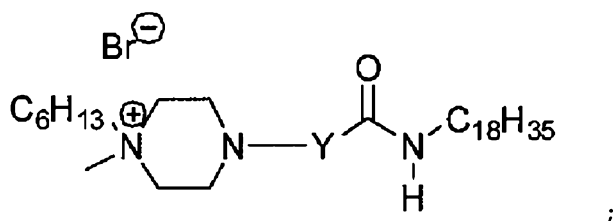
em que R_3 e R_1 não podem ser hidrogênio ou $n=0$ ao mesmo tempo.

2. Composição para a inibição da formação de aglomerados de hidrato em um fluido que compreende água, gás e, opcionalmente, hidrocarboneto líquido, a composição **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende a seguinte fórmula e, opcionalmente, sais da mesma:



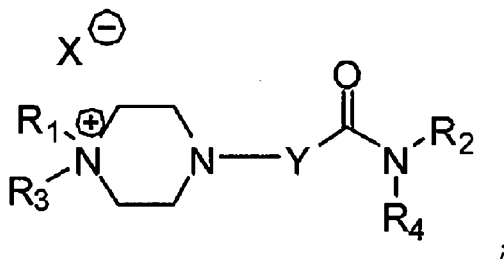
onde $\text{Y} = (\text{CH}_2)_n$, em que $n=1$ a 8.

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



onde Y = (CH₂)_n, em que n=1 a 8.

4. Método de inibição da formação de aglomerados de hidrato em um fluido que compreende água, gás e, opcionalmente, hidrocarboneto líquido, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende a adição ao fluido de uma quantidade eficaz de uma composição que compreende a seguinte fórmula e, opcionalmente, sais da mesma:



onde R₁ é C_nH_{2n+1}, em que n=0 a 12; benzila; ou H;

onde R₂ é uma alquila C₄ a C₂₂;

onde R₃ é C_nH_{2n+1}, em que n=0 a 12; benzila; ou H;

onde R₄ é H ou C_nH_{2n+1}, em que n=0 a 22;

onde X⁻ é um ânion, halogênio, um carboxilato ou um sulfato e em que X⁻ somente está presente quando R₁ e R₃ estão presentes;

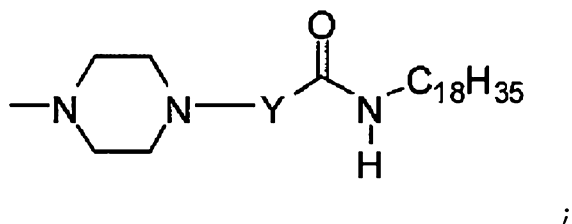
onde Y=(CH₂)_n, em que n=1 a 8; e

em que R₃ e R₁ não podem ser hidrogênio ou n=0 ao mesmo tempo.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4,

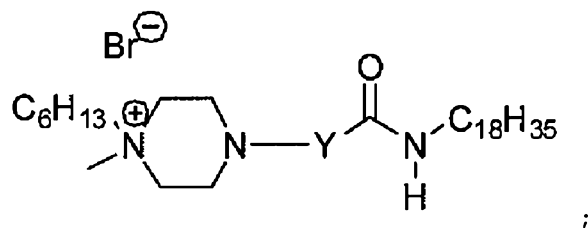
CARACTERIZADO pelo fato de que o fluido é contido em uma tubulação de óleo ou gás.

6. Método de inibição da formação de aglomerados de hidrato em um fluido que compreende água, gás e, opcionalmente, hidrocarboneto líquido, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende a adição, ao fluido, de uma quantidade eficaz de uma composição compreendendo a seguinte fórmula e, opcionalmente, sais da mesma:



onde $\text{Y} = (\text{CH}_2)_n$, em que $n=1$ a 8.

7. Método, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita composição tem a seguinte fórmula:



onde $\text{Y} = (\text{CH}_2)_n$, em que $n=1$ a 8.