



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

(11) PI 0708852-3 B1

(22) Data do Depósito: 16/03/2007

(45) Data de Concessão: 28/11/2017



(54) Título: MÉTODOS PARA INIBIR A AGLOMERAÇÃO DE HIDRATOS DE GASES, E COMPOSIÇÃO QUE CONTÉM UM HIDRATO DE GAS ANTIAGLOMERANTE E UM INIBIDOR DE CORROSÃO E/OU UM INIBIDOR DE DEPOSIÇÃO DE PARAFINA

(51) Int.Cl.: C09K 8/52; C09K 8/54; C09K 8/524; E21B 37/06

(30) Prioridade Unionista: 21/03/2006 EP 06 111496.3, 21/08/2006 US 60/838,992

(73) Titular(es): AKZO NOBEL N .V.

(72) Inventor(es): MARTIN HELLSTEN; HANS OSKARSSON

"MÉTODOS PARA INIBIR A AGLOMERAÇÃO DE HIDRATOS DE GASES, E COMPOSIÇÃO QUE CONTÉM UM HIDRATO DE GAS ANTIAGLOMERANTE E UM INIBIDOR DE CORROSÃO E/OU UM INIBIDOR DE DEPOSIÇÃO DE PARAFINA".

5 A presente invenção refere-se ao uso de um grupo de compostos alcoxilados e/ou acilados que não contêm nitrogênio quaternário, como antiaglomerantes para hidratos de gases.

 Quando gases hidrocarbônicos de baixo peso molecular tais como metano, etano, propano, butano, e isobutano são submetidos a alta
10 pressão na presença de água, um tipo específico de gelo, assim denominado hidrato de gás, pode ser formado. A temperatura máxima para esta formação dependerá da pressão do gás. Em uma pressão suficientemente alta, o hidrato de gás pode ser estável até a +25°C.

 A formação de hidretos de gás tem implicações práticas importantes na produção de óleo e gás, particularmente para o transporte de gás
15 natural em tubulações *offshore*, onde prevalecem alta pressão e baixa temperatura. Caso nenhuma medida seja tomada, a tubulação é facilmente bloqueada pela formação de hidratos de gases.

 Tem sido prática comum há muito tempo adicionar metanol ou
20 etilenoglicol à corrente de gás/água ou gás/água/óleo para diminuir o ponto de congelamento da mistura gás/água. Este método, que é denominado "inibição termodinâmica", impedirá a formação de hidratos de gases. Entretanto, ele necessita uma adição de 10 –60% da quantidade de água presente no fluido, dependendo da temperatura e da pressão do gás. Este alto nível de adição
25 tornará também necessário recuperar o aditivo no ponto de destinação. Em conjunto, isto torna a inibição termodinâmica uma operação um tanto onerosa.

 Isto, por sua vez, levou à pesquisa de aditivos que podem ser usados em dosagens muito mais baixas, e esta busca resultou em dois modos de ação essencialmente diferentes, "inibição cinética" e "dispersão". Em
30 ambos os casos, a dosagem normal do aditivo é 1-3% da água presente na corrente gás/água ou gás/água/óleo.

Inibição Cinética da Formação de Hidratos de Gases

Os inibidores cinéticos são produtos que retardam a nucleação inicial de hidretos de gases. Os inibidores cinéticos, assim, são apenas eficazes por um período de tempo limitado, o que é uma desvantagem. Estes produtos são normalmente polímeros, e várias classes de polímeros apropriados como inibidores cinéticos foram descritas no documento nº WO 93/25798.

Dispersão de Hidratos de Gases

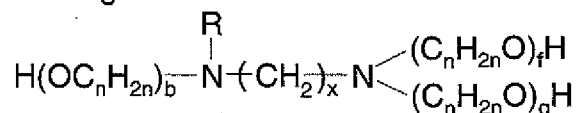
Quando dispersantes são usados, ocorre a formação de pequenos cristais de hidratos de gases, mas a aglomeração destes cristais é impedida. Espera-se que isto se deva à adsorção do dispersante sobre as superfícies dos cristais de hidrato de gás inicialmente formados. Os dispersantes são tipicamente agentes tensoativos, isto é, eles contêm pelo menos um grupo hidrofílico (polar) e pelo menos um grupo hidrofóbico (apolar, oleofílico). O dispersante será adsorvido com sua extremidade polar na direção do cristal de hidrato de gás, voltado sua extremidade hidrocarbônica apolar para fora. Os cristais são, assim, tornados oleofílicos e podem ser dispersados facilmente na fase hidrocarbônica líquida. Os dispersantes são, assim, apenas eficazes quando esta fase oleosa líquida está presente. Isto normalmente será o caso na tubulação da cavidade produtora até a primeira estação de tratamento, quando a corrente de fluido contém gás e óleo bem como água. A camada de dispersantes adsorvida sobre os cristais também impedirá que eles cresçam juntos em grandes agregados, os quais, diferentemente, podem causar o bloqueio completo da tubulação. Esta propriedade dos dispersantes resultou em eles serem usualmente denominados antiaglomerantes, e este termo será utilizado neste pedido de patente inteiro.

No documento nº US 4.915.176 está descrito um método para transportar um fluido formador de hidratos, onde um aditivo é injetado no fluido para reduzir a tendência de aglomeração dos hidratos, de modo a se obter hidratos na forma dispersada. Os aditivos usados nos exemplos de trabalho são dietanolamidas de ácidos graxos que têm diferentes comprimentos de cadeia de alquila, dioctil-sulfossuccinato de sódio, e monolaurato de sorbitano.

No documento nº WO 96/34177, estão descritos tensoativos de amônio quaternário, onde pelo menos dois grupos butila, pentila ou isopentila estão anexados ao átomo de nitrogênio, que também carrega uma ou duas cadeias de glicol-éter de alquilas longas. Alguns produtos com esta configuração demonstraram ser bons antiaglomerantes de hidratos. Sua principal desvantagem é que eles não são facilmente biodegradados. O processo de produção destes tipos de compostos contém também várias etapas, e assim sendo, é um tanto moroso.

O documento nº WO 03/008757 descreve compostos de amônio quaternário alcoxilados que contêm grupos éster como antiaglomerantes. Estes compostos também não são facilmente biodegradáveis.

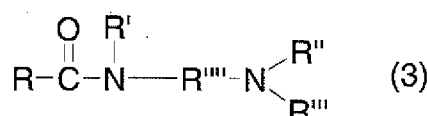
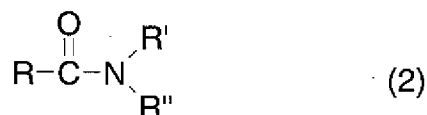
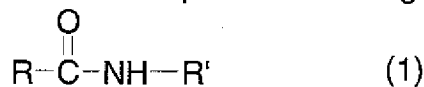
No documento nº US 6.331.508, está descrito um método para controlar a formação de cristais de hidratos de gases em uma mistura fluida, onde uma polioxialquilenodiamina é adicionada à mistura em uma quantidade eficaz para impedir e/ou inibir o crescimento de cristais. Os compostos preferidos têm a fórmula geral



onde R é um grupo alquila que tem 1-20 átomos de carbono, $x = 1-4$, $n = 2$ ou 3, e $b+f+g = 3-30$, de preferência 20-30. No exemplo de trabalho, usa-se Ethoduomeen T/25 (ex Akzo Nobel). Este composto é uma N-(sebo-alquil)-propilenodiamina que foi reagida com 15 mols de óxido de etileno; assim sendo, este é um composto de acordo com a fórmula acima, onde x é 3, n é 2, e $b+f+g = 15$. Além disso, foram sugeridos compostos propoxilados com $b+f+g = 30$. Entretanto, os produtos propoxilados que contêm grandes quantidades de unidades de óxido de propileno apresentarão um alto $\log P_{ow}$ (vide adicionalmente abaixo para obter uma definição de $\log P_{ow}$), pois a solubilidade em água será um tanto baixa, e além disso a biodegradabilidade será deficiente.

No documento nº US 4.973.775, está descrito um processo para retardar a formação e/ou reduzir a tendência de aglomeração de hidratos de gases, onde são usadas hidróxi-carbilamidas e poliidróxi-carbilamidas. Os

compostos sugeridos são descritos pelas fórmulas gerais (1), (2), e (3)



onde R-C=O é um radical do ácido carboxílico e compreende 4 a 28 átomos de carbono, R', R'', e R''' são radicais hidróxi-carbila e R'''' é um radical alquênico do tipo C_nH_{2n}, e n é um número inteiro igual a pelo menos 1. Apenas os compostos de acordo com a fórmula (2) estão descritos, tais como dietanolamida de coco, dietanolamida de coco etoxilada, dietanolamida de colza ou dietanolamidas de outros ácidos.

Embora várias opções sejam fornecidas para superar o problema de aglomeração, ainda há uma necessidade de se obter melhores antiaglomerantes para hidratos de gases.

A meta da presente invenção é encontrar novos antiaglomerantes para hidratos de gases, que são eficientes na água do mar, água salobra e/ou doce, e que têm melhor biodegradabilidade, e são mais economicamente atraentes do que os compostos conhecidos anteriormente.

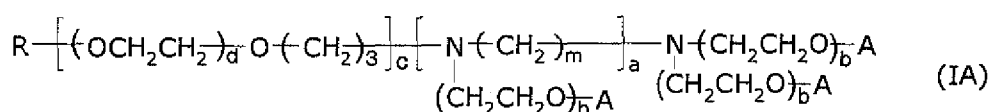
Descobriu-se agora surpreendentemente que um composto tensoativo que não contém nitrogênio quaternário, com 1-5, de preferência 1-4, mais preferivelmente 1-3, e mais preferivelmente ainda 1 ou 2 átomos de nitrogênio, composto este que tem pelo menos um grupo hidrofóbico com 6-24, de preferência 8-22, e mais preferivelmente 8-18 átomos de carbono, e onde o grupo hidrofóbico está conectado ao restante da molécula por uma porção amina, uma porção éter ou uma porção amida, desde que, quando o grupo hidrofóbico está conectado por meio de uma porção amida ao restante da molécula, o composto deve conter um total de pelo menos 2 átomos de nitrogênio;

composto este que contém opcionalmente 1-12, de preferência 2-10 grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ e/ou 1-6 grupos hidróxi-alquila com 3-4 átomos de carbono; e

composto este que tem pelo menos um grupo acila de C2-C3, de preferência C2, e/ou pelo menos um grupo hidróxi-alquila com 3-4 átomos de carbono, de preferência com 3 átomos de carbono; composto este que é selecionado no grupo abaixo que consiste nos compostos IA, IB, IC, II, e III, ou um sal deles;

é um antiaglomerante eficiente para hidratos de gases em água doce, e ao mesmo tempo, tem uma biodegradabilidade melhor do que os compostos das técnicas anteriores. Uma outra vantagem é que estes compostos têm também a capacidade de atuar como inibidores de corrosão. De acordo com uma teoria não-comprovada, acredita-se que os grupos essenciais acila, hidróxi-propila, e hidróxi-butila têm uma melhor adesão à superfície dos hidratos de gases, e desta forma, facilitam a dispersão e impedem a aglomeração.

O composto tensoativo que não contém nitrogênio quaternário é selecionado no grupo de compostos que não contém nitrogênio quaternário, que têm as seguintes fórmulas gerais IA, IB, IC, II, e III, mais detalhadamente.



onde R é um grupo hidrocarbila de C₆-C₂₄, de preferência C₈-C₂₂, e mais preferivelmente C₈-C₁₈; m é 2 ou 3, de preferência 3; a = 0-4, de preferência 0-3, e mais preferivelmente, 0 ou 1; b é pelo menos 1 em cada posição; Σb em média é 2-12, de preferência 2-10; c é 0 ou 1; d em média é 0-5, de preferência 0; cada A é selecionado independentemente entre H, $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$, grupos alquila de C1-C3, $-\text{[CH}_2\text{CH(X)O]}_e\text{H}$, e $-\text{[CH}_2\text{CH(X)O]}_e\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, onde X é $-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, de preferência $-\text{CH}_3$, "e" é 1-3, e a soma de todos "e" na molécula é no máximo 6 em média; desde que pelo menos um dos grupos A seja $-\text{[CH}_2\text{CH(X)O]}_e\text{H}$,

$-\text{[CH}_2\text{CH(X)O]}_e\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ ou $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$;

$$R-\left[O-(CH_2)_3\right]_c-\left[N-(CH_2)_m\right]_a-N-D \quad (IB)$$

onde B é selecionado independentemente entre $-\text{[CH}_2\text{CH(X)O]}_e\text{H}$, $-\text{[CH}_2\text{CH(X)O]}_e\text{-C(=O)CH}_3$ ou H; cada D é selecionado independentemente entre H, um grupo hidrocarbila com 1-24 átomos de carbono, de preferência 1-3 átomos de carbono.

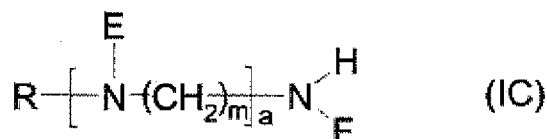
$$5 \quad -[\text{CH}_2\text{CH}(\text{X})\text{O}]_e \text{ ou } -[\text{CH}_2\text{CH}(\text{X})\text{O}]_e - \text{C}(=\text{O})\text{CH}_3;$$

desde que pelo menos um dos grupos D ou grupo B seja

$$-\text{[CH}_2\text{CH(X)O]}_e\text{H ou } -\text{[CH}_2\text{CH(X)O]}_e\text{-C(=O)CH}_3;$$

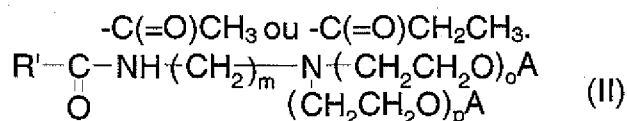
m, a, c, e, Σ e e X são como definidos para IA; e R é um grupo hidrocarbila com 6-24 átomos de carbono, de preferência 6-18, e mais preferivelmente,

10 6-15 átomos de carbono, desde que, quando todos D e B são um grupo $-\text{[CH}_2\text{CH(X)O]}_e\text{H}$, $c = 0$, $m = 3$, e $a = 1-4$, então $\log P_{ow}$ para a molécula é no máximo 3.



onde R é um grupo hidrocarbila que tem 6-24, de preferência 8-22, e mais preferivelmente, 8-18 átomos de carbono; m é 2 ou 3, de preferência 3; a =

15 0-4, de preferência 0-3, e mais preferivelmente, 1; E é alquila de C₁-C₃, -C(=O)CH₃ ou -C(=O)CH₂CH₃; e F é

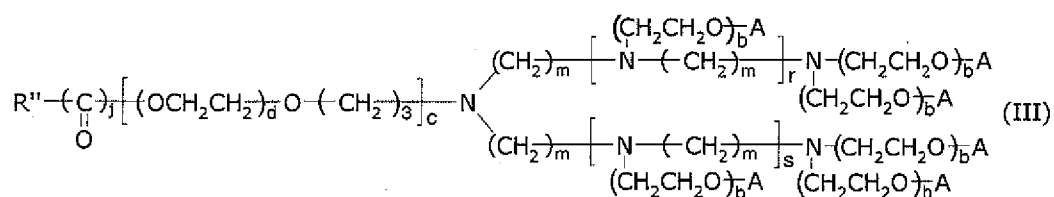


onde R'C(=O)- é um grupo acila com 6-24, de preferência 8-22, e mais preferivelmente, 8-18 átomos de carbono; "o" = 0-3, de preferência 1-2; p = 0-3,

20 de preferência 0-2; $\Sigma(o+p)$ em média é 0-6, de preferência 1-4; m é 2 ou 3, de preferência 2; e cada A é selecionado independentemente entre H, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{X})\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{X})\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$, e grupos alquila de C1-C3, desde que pelo menos um dos grupos A seja $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{X})\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{X})\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ ou

25 $-C(=O)CH_2CH_3$, onde X, "e" e Σ e têm o mesmo significado que para IA;

e



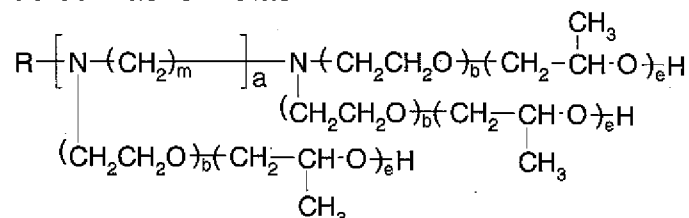
onde r e s são independentemente 0-2, desde que $\Sigma r+s = 0-2$; e j é 0 ou 1, desde que quando $j=1$, então $c = 0$ e $R'' = R'$, e quando $j = 0$, então $R''=R$, e desde que pelo menos um A seja $-\text{[CH}_2\text{CH(X)O]}_e\text{H}$, $-\text{[CH}_2\text{CH(X)O]}_e\text{-C(=O)CH}_3$,

- 5 $-\text{C(=O)CH}_3$ ou $-\text{C(=O)CH}_2\text{CH}_3$, onde X, "e", e Σe têm o mesmo significado que para IA; R, c, d, b, Σb , m, e A são como definidos para IA, e $R'\text{C(=O)-}$ é como definido para (II);

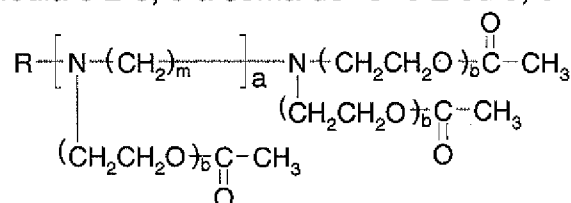
ou um sal de qualquer um dos compostos IA, IB, IC, II ou III; ou qualquer combinação deles.

- 10 As estruturas preferidas da fórmula IA são aquelas nas quais todos grupos A são $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ou aquelas nas quais todos grupos A são $-\text{C(=O)CH}_3$.

Assim sendo, uma modalidade da invenção compreende compostos de acordo com as fórmulas



- 15 onde R é um grupo hidrocarbila de 6-24, de preferência 8-22, e mais preferivelmente 8-18 átomos de carbono, m é 2 ou 3, de preferência 3, "a" é 0 ou 1, a soma de b em média é 2-6, e a soma de "e" é 2 ou 3, e



onde R é um grupo hidrocarbila de 6-24, de preferência 8-22, e mais preferivelmente 8-18 átomos de carbono, m é 2 ou 3, "a" é 0 ou 1, e a soma de b é

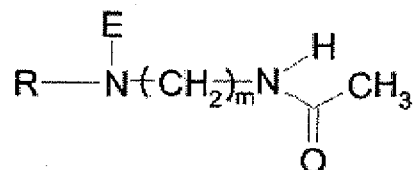
- 20 2-6.

Outra modalidade compreende compostos que têm a fórmula IB,

onde R é um grupo hidrocarbila de C₆-C₁₅, c é 0, m é 3, "a" é 1, B e D são selecionados independentemente entre os grupos -CH₂CH(X)O]_eH e -[CH₂CH(X)O]_e-C(=O)CH₃, e a soma de "e" em média é 3-6.

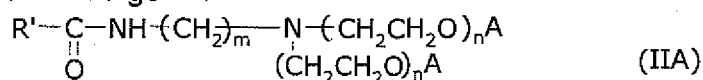
As estruturas preferidas da fórmula IC são aquelas nas quais a = 1, o grupo F é -C(=O)CH₃, e o grupo E é alquila de C1-C3 ou -C(=O)CH₃.

Assim sendo, uma outra modalidade da invenção compreende compostos que têm a fórmula



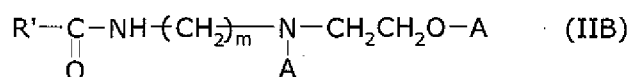
onde R é um grupo alquila que tem 6-24, de preferência 8-22, e mais preferivelmente 8-18 átomos de carbono, m é 2 ou 3, de preferência 3, e E é alquila de C1-C3, de preferência metila, ou -C(=O)CH₃.

Os compostos tensoativos preferidos, que não contêm nitrogênio quaternário, da fórmula II, são selecionados no grupo de compostos que têm as seguintes fórmulas gerais



onde n é pelo menos 1 em cada posição e Σn em média é 2-4, m é 2 ou 3, de preferência 2, R'(C=O)- e A são como definidos para II, exceto que X é -CH₃, desde que pelo menos um A seja -[CH₂CH(CH₃)O]_eH, -[CH₂CH(CH₃)O]_e-C(=O)CH₃ ou -C(=O)CH₃, onde "e" e Σe são como definidos para II;

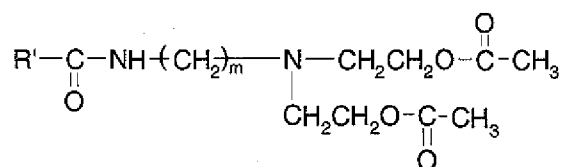
e



onde m é 2 ou 3, de preferência 2; R'(C=O)- e A são como definidos para II, exceto que X é -CH₃, desde que pelo menos um A seja -[CH₂CH(CH₃)O]_eH, -[CH₂CH(CH₃)O]_e-C(=O)CH₃ ou -C(=O)CH₃; onde X, "e", e Σe têm o mesmo significado que para IA;

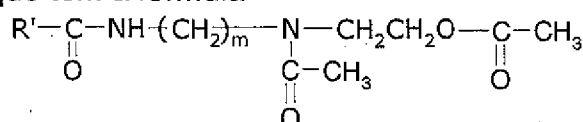
e saís de qualquer um dos compostos IIA e IIB.

Assim sendo, ainda outra modalidade da invenção compreende compostos IIA que têm a fórmula



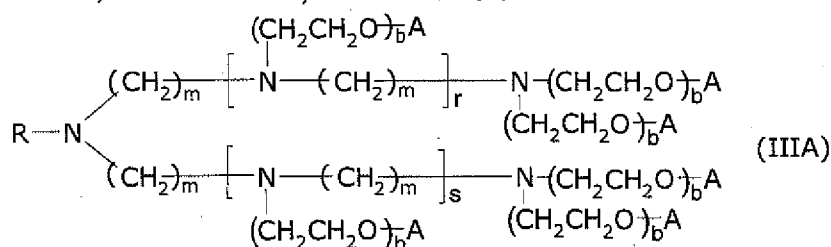
onde R'(C=O)- é um grupo acila que tem 6-24, de preferência 8-22, e mais preferivelmente 8-18 átomos de carbono, e m é 2 ou 3, de preferência 2;

e compostos IIB que têm a fórmula



onde R'(C=O)- é um grupo acila que tem 6-24, de preferência 8-22, e mais preferivelmente 8-18 átomos de carbono, e m é 2 ou 3, de preferência 2.

Os compostos tensoativos preferidos, que não contêm nitrogênio não-quaternário, da fórmula III, têm a fórmula



onde r e s são independentemente 0-1, de preferência ambos, r e s, são 0; R, b, Σb , m, e A são como definidos para IA, exceto que X é $-\text{CH}_3$, desde que pelo menos um A seja $-\text{[CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)O]}_e\text{H}$, $-\text{[CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)O]}_e\text{-C(=O)CH}_3$ ou $-\text{C(=O)CH}_3$, onde "e" e Σe são como definidos para IA; ou um sal de IIIA.

Qualquer combinação de IA, IB, IC, IIA, IIB, e IIIA, ou seus sais, também pode ser usada.

Os compostos que têm estas fórmulas ou seus sais demonstraram ser antiaglomerantes biodegradáveis, eficientes para hidratos de gases.

Em outra modalidade, o antiaglomerante tem um baixo $\log P_{ow}$ (= $\log K_{ow}$), de preferência ≤ 3 , mais preferivelmente 2 ou mais baixo, pois as substâncias com um $\log P_{ow}$ mais alto do que 3 são suscetíveis à bioacumulação. Este valor pode ser medido experimentalmente ou calculado teoricamente, e é derivado a partir do fracionamento de um composto entre as duas fases, n-octanol e água. O coeficiente de fracionamento (P) é definido como a razão das concentrações de equilíbrio de uma substância dissolvida em

um sistema bifásico que consiste em dois solventes largamente imiscíveis; no caso de n-octanol e água, o valor de P_{ow} (= o coeficiente de fracionamento octanol-água) de um composto é:

$$P_{ow} = (C_{n-octanol} / C_{água}),$$

5 onde

$C_{n-octanol}$ e $C_{água}$ são as concentrações de equilíbrio do composto nas fases de octanol e água, respectivamente. Devido às propriedades emulsificantes de muitos tensoativos, $\log P_{ow}$ é normalmente calculado teoricamente para esses tipos de produtos. Para obter uma introdução ao cálculo de P_{ow} , vide o anexo do "OECD Guideline for Testing of Chemicals 117" e referências lá citadas.

No caso de compostos IB, é essencial que $\log P_{ow}$ seja no máximo 3.

Os compostos acima são obteníveis por métodos bem-
 15 conhecidos pelos versados nessas técnicas. Os compostos da fórmula IA são obteníveis primeiramente etoxilando uma alquil-amina, alquil-poliamina, alquil-eteramina ou alquil-éter-diamina apropriada, tal como uma (alquil graxo)-monoamina, (alquil graxo)-amino-propil-amina, 3-[(alquil graxo)óxi]-propil-amina ou N-[3-(alquil graxo)óxi]-1,3-propano-diamina primária, e de-
 20 pois propoxilando e/ou butoxilando e/ou acetilando o produto etoxilado. O número de mols de óxido de etileno que reagem com o composto amínico não precisa ser um número inteiro e representa o grau numérico médio de polimerização do óxido de etileno no produto (vide "Nonionic Surfactants: Organic Chemistry in Surfactant Science Series". Volume 72, 1998, página 1
 25 em diante, editado por Nico M. van Os; Marcel Dekker, Inc). Os produtos da fórmula IA podem ser adicionados à fase aquosa como eles estão ou como um sal com um ácido, de preferência como um seu sal de um ácido carboxílico. Qualquer sal de ácido carboxílico inferior é apropriado, e os sais do ácido acético são especialmente preferidos. Além disso, os sais de IA com áci-
 30 dos minerais podem ser adequadamente usados, tais como os cloretos, sulfatos, e fosfatos.

Os compostos da fórmula IB são obteníveis propoxilando e/ou

butoxilando uma alquil-amina, alquil-poliamina ou alquil-éter-amina apropriada. Além disso, neste caso, o produto é adicionado, de preferência, como um sal de um ácido carboxílico, mas os sais com ácidos minerais também são apropriados para uso.

- 5 Os compostos da fórmula IC são obteníveis acetilando uma N-(alquil graxo)-1,3-propilenodiamina ou N-(alquil graxo),N-(alquila de C1-3)-1,3-propilenodiamina:

Os compostos da fórmula IIA são obteníveis produzindo uma amida de um ácido graxo e amino-etil-etanol-amina ou amino-propil-etanol-amina, etoxilando a amida, e depois propoxilando e/ou acetilando a amida etoxilada.

Os compostos da fórmula IIB são obteníveis produzindo uma amida a partir de um ácido graxo e amino-etil-etanol-amina ou amino-propil-etanol-amina, e depois propoxilando e/ou acetilando diretamente a amida.

15 Além disso, no caso de IIA e também IIB, o produto é, de preferência, adicionado como um sal.

Os compostos da fórmula IIIA são obteníveis primeiramente etoxilando uma alquil-poliamina apropriada que contém um grupo mono(alquil graxo)-amino terciário e depois propoxilando e/ou acetilando o produto etoxilado. O produto é adicionado, de preferência, como um sal.

As alquil-aminas e alquil-poliaminas apropriadas, que podem ser usadas como materiais de partida para os compostos das fórmulas IA e IB, são (alquil graxo)-monoaminas, de acordo com a fórmula R_1NH_2 , onde R_1 é um grupo alifático que tem 6-24 átomos de carbono; (alquil graxo)-diaminas, de acordo com a fórmula $R_2NHCH_2CH_2CH_2NH_2$, onde R_2 é um grupo alifático que tem 6-24 átomos de carbono (apropriadas também como material de partida para IC); e (alquil graxo)-triaminas lineares, de acordo com a fórmula $R_3NHCH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NH_2$, onde R_3 é um grupo alifático que tem 6-24 átomos de carbono.

30 As alquil-éter-aminas ou alquil-éter-diaminas apropriadas, que podem ser usadas como materiais de partida para os compostos das fórmulas IA e IB, são alquil-éter-aminas de acordo com a fórmula

$R_4O(CH_2CH_2CH_2)NH_2$ e alquil-éter-diaminas de acordo com a fórmula $R_5O(CH_2CH_2CH_2)NH(CH_2CH_2CH_2)NH_2$, onde R_4 e R_5 são grupos alifáticos que têm 6-24 átomos de carbono.

5 As alquil-poliaminas apropriadas, que podem ser usadas como materiais de partida para os compostos das fórmulas III e IIIA, são (alquil graxo)-triaminas (Y-triaminas) ramificadas da fórmula $R_6N(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$, onde R_6 é um grupo alifático que tem 6-24, de preferência 8-22, átomos de carbono, ou (alquil graxo)-pentaminas ramificadas da fórmula $R_7N(CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NH_2)_2$, onde R_7 é um grupo ali-
10 fático que tem 6-24, de preferência 8-22 átomos de carbono.

As alquil-éter-aminas apropriadas, que podem ser usadas como materiais de partida para os compostos da fórmula III, são aqueles da fórmula



15 onde

R_8 é um grupo alifático que tem 6-24, de preferência 8-22 átomos de carbono.

Os exemplos de aminas graxas apropriadas para uso como materiais de partida para os compostos das fórmulas IA e IB são n-hexil-amina, 20 2-etil-hexil-amina, n-octil-amina, 2-propil-heptil-amina, n-decil-amina, n-dodecil-amina, (coco alquil)-amina, n-tetradecil-amina, n-hexadecil-amina, n-octadecil-amina, oleil-amina, (sebo alquil)-amina, (colza alquil)-amina, (soja alquil)-amina, erucil-amina, N-(n-decil)-trimetilenodiamina, N-(n-dodecil)-trimetilenodiamina, N-(coco alquil)-trimetilenodiamina, N-(colza alquil)-
25 trimetilenodiamina, N-(soja alquil)-trimetilenodiamina, N-(sebo alquil)-trimetilenodiamina, N-erucil-trimetilenodiamina, N-(n-decil)-N'-(3-amino-propil)-1,3-propanodiamina, N-(n-dodecil)-N'-(3-amino-propil)-1,3-propanodiamina, N-(coco alquil)-N'-(3-amino-propil)-1,3-propanodiamina, N-(colza alquil)-N'-(3-amino-propil)-1,3-propanodiamina, N-(soja alquil)-N'-(3-amino-propil)-1,3-propanodiamina, N-oleil-N'-(3-amino-propil)-1,3-propanodiamina, N-(sebo alquil)-N'-(3-amino-propil)-1,3-propanodiamina, N-erucil-N'-(3-amino-propil)-1,3-propanodiamina, N-(3-amino-propil)-N'-(3-9-

decil-amino)-propil]-1,3-propanodiamina, N-(3-amino-propil)-N'-[3-(9-dodecil-amino)-propil]-1,3-propanodiamina, N-(3-amino-propil)-N'-[3-(9-(coco alquil)-amino)-propil]-1,3-propanodiamina, N-(3-amino-propil)-N'-[3-(9-(colza alquil)-amino)-propil]-1,3-propanodiamina, N-(3-amino-propil)-N'-[3-(9-(soja alquil)-amino)-propil]-1,3-propanodiamina, N-(3-amino-propil)-N'-[3-(9-octadecenil-amino)-propil]-1,3-propanodiamina, N-(3-amino-propil)-N'-[3-(9-(sebo alquil)-amino)-propil]-1,3-propanodiamina, e N-(3-amino-propil)-N'-[3-(9-erucil-amino)-propil]-1,3-propanodiamina.

Os exemplos de diaminas graxas apropriadas para uso como materiais de partida para os compostos da fórmula IC são N-(2-etil-hexil)-trimetilenodiamina, N-(n-octil)-trimetilenodiamina, N-(n-decil)-trimetilenodiamina, N-(n-dodecil)-trimetilenodiamina, N-(n-tetradecil)-trimetilenodiamina, N-(coco alquil)-trimetilenodiamina, N-(n-hexadecil)-trimetilenodiamina, N-oleil-trimetilenodiamina, N-(colza alquil)-trimetilenodiamina, N-(soja alquil)-trimetilenodiamina, N-(sebo alquil)-trimetilenodiamina, N-erucil-trimetilenodiamina, N-(n-octil)-N-metil-amino-propil-amina, N-(2-etil-hexil)-N-metil-amino-propil-amina, N-(n-decil)-N-metil-amino-propil-amina, N-(n-dodecil)-N-metil-amino-propil-amina, N-(coco alquil)-N-metil-amino-propil-amina, N-(n-tetradecil)-N-metil-amino-propil-amina, N-oleil-N-metil-amino-propil-amina, N-(colza alquil)-N-metil-amino-propil-amina, N-(soja alquil)-N-metil-amino-propil-amina, e N-(sebo alquil)-N-metil-amino-propil-amina.

Os exemplos de aquil-éter-aminas e alquil-éter-diaminas apropriadas para uso como materiais de partida para os compostos das fórmulas IA e IB são 3-(n-octilóxi)-propil-amina, 3-[2-(etil-hexil)óxi]propil-amina, 3-(n-decilóxi)-propil-amina, 3-[2-(propel-heptil)óxi]-propil-amina, 3-(dodecilóxi)-propil-amina, 3-[(coco alquila)óxi]-propil-amina, 3-[(colza alquil)óxi]-propil-amina, 3-[(soja alquila)óxi]-propil-amina, 3-(octadecenilóxi)-propil-amina, 3-[(sebo alquil)óxi]propil-amina, 3-(erucilóxi)-propil-amina, N-[3-(2-(etil-hexil)óxi)-propil]-1,3-propanodiamina, N-[3-(n-octilóxi)-propil]-1,3-propanodiamina, N-[3-(n-decilóxi)-propil]-1,3-propanodiamina, N-[3-(2-(propel-heptil)óxi)-propil]-1,3-propanodiamina, N-[3-(tridecilóxi)-propil]-1,3-

propanodiamina, e éter mono- e diaminas baseadas em álcoois de C₆-C₂₄ que foram etoxilados com até 5 mols de óxido de etileno.

Os exemplos de ácidos graxos para uso como materiais de partida para as amidas de compostos das fórmulas II, IIA, IIB, and III são ácido hexanóico, ácido 2-etil-hexanóico, ácido n-octanóico, ácido n-decanóico, ácido n-dodecanóico, ácido graxo de coco, ácido oléico, ácido graxo de colza, ácido graxo de soja, ácido graxo de sebo, ácido graxo de óleo de "tall", e ácido erúico.

Os exemplos de (alquil graxo)-poliaminas que podem ser usadas como materiais de partida para os compostos das fórmulas III e IIIA, são N,N-bis(3-amino-propil)-hexil-amina, N,N-bis(3-amino-propil)(2-etil-hexil)-amina, N,N-bis(3-amino-propil)-n-octil-amina, N,N-bis-(3-amino-propil)-decil-amina, N,N-bis(3-amino-propil)(2-propil-heptil)-amina, N,N-bis-(3-amino-propil)-dodecil-amina, N,N-bis-(3-amino-propil)(coco alquil)-amina, N,N-bis-(3-amino-propil)-tetradecil-amina, N,N-bis-(3-amino-propil)-hexadecil-amina, N,N-bis-(3-amino-propil)-estearil-amina, N,N-bis-(3-amino-propil)(colza alquil)-amina, N,N-bis-(3-amino-propil)(sebo alquil)-amina, N,N-bis-(3-amino-propil)(soja alquil)-amina, N,N-bis-(3-amino-propil)-oleil-amina, e N,N-bis-(3-amino-propil)-erucil-amina.

Os exemplos de (alquil graxo)-éter-poliaminas, que podem ser usadas como materiais de partida para os compostos da fórmula III, são N-[3-(n-octilóxi)-propil]-N,N-bis-(3-amino-propil)-amina, N-[3-(n-dodecilóxi)-propil]-N,N-bis-(3-amino-propil)-amina, N-[3-(tridecilóxi)-propil]-N,N-bis-(3-amino-propil)-amina, N-[3-[(sebo alquil)óxi]]propil]-N,N-bis-(3-amino-propil)-amina, e N-[3-(octadecenilóxi)-propil]-N,N-bis-(3-amino-propil)-amina.

A reação de acilação pode ser realizada com um ácido, um anidrido de ácido ou um cloreto de acila. A reação de acetilação é realizada mais convenientemente com anidrido acético, mas também podem ser usados, por exemplo, ácido acético ou cloreto de acetila.

As reações de etoxilação e propoxilação são bem-conhecidas nessas técnicas. Normalmente, todos grupos amino primários e secundários são alcóxilados em uma primeira etapa, na ausência de qualquer catalisa-

dor, para obter grupos amino completamente substituídos com grupos hidróxi-
xi-alquila, isto é, normalmente, nenhum hidrogênio permanece nos átomos
de nitrogênio. Caso mais óxido de alquilenos vá ser adicionado, tipicamente,
usa-se um hidróxido de metal alcalino como catalisador, de preferência
5 KOH. Entretanto, a escolha do catalisador não é crítica, e existem muitos
catalisadores conhecidos pelos versados nessas técnicas, que poderiam ser
igualmente bem-usados. Sempre que o grau de alcoxilação é discutido, os
números referidos são números molares médios.

A presente invenção refere-se também a um método para inibir a
10 aglomeração de hidratos de gases em uma tubulação, onde a tubulação
contém uma mistura fluente que compreende hidrocarbonetos com 1-4 áto-
mos de carbono e água, e onde são formados hidratos a partir dos hidrocar-
bonetos e água, sendo que o método compreende as etapas:

a) adicionar à mistura um antiaglomerante como definido nas
15 fórmulas IA, IB, IC, II, e III, em uma quantidade eficaz para inibir a aglomera-
ção de hidratos na temperatura e pressão prevalentes nas tubulações;

b) escoar a mistura que contém o antiaglomerante através da
tubulação.

As concentrações dos antiaglomerantes são pelo menos 0,05%,
20 de preferência pelo menos 0,5%, em peso da fase aquosa, e no máximo
10%, de preferência no máximo 5%, e mais preferivelmente, no máximo 3%
em peso da fase aquosa. A quantidade exata de antiaglomerante, a ser usa-
da, depende, *inter alia*, da estrutura do antiaglomerante, da qualidade da
água, das pressões aplicadas, e da composição real do gás e/ou óleo. Os
25 antiaglomerantes da invenção, além da sua capacidade dispersadora, têm
também outras propriedades úteis, tais como capacidade para inibir corro-
são. O antiaglomerante é adicionado, de preferência, na cabeça da cavidade
em uma composição que pode conter também outros inibidores de corrosão
e inibidores da deposição de parafinas. Tal composição contém adequada-
30 mente

a) 1 parte em peso do antiaglomerante de hidratos de gases
como definido nas fórmulas IA, IB, IC, II, and III, e

b) 0,0001-0,1, de preferência 0,001-0,05 parte em peso de um inibidor de corrosão e/ou um inibidor da deposição de parafinas.

Em uma modalidade final da invenção, o presente antiaglomerante é usado em combinação com outros compostos que são usados em composições nas quais os hidratos de gases são potencialmente formados, tais como inibidores de corrosão e outros aditivos. Os exemplos de inibidores de corrosão apropriados são aminas de sebo, N-(sebo alquil)-trimetilenodiaminas, imidazolinás, e aminas quaternárias, e os exemplos de inibidores da deposição de parafinas são ésteres de álcoois de copolímeros de alfa-olefinas e anidrido maléico, copolímeros de etileno e acetato de vinila, e ésteres alcoólicos do ácido poliacrílico. Outros aditivos que podem estar presentes nas composições são depressores de espuma, tais como compostos que contêm silicone, glicóis e poliglicóis, inibidores cinéticos, tais como os polímeros ou copolímeros de N-vinil-2-pirrolidona, como descrito no documento nº WO 1993/025798, biocidas, complexantes de metais, tal como ácido cítrico, auxiliares de solubilização, e aditivos para estabilizar a dispersão, bem como outros dispersantes.

As modalidades que se seguem ilustram a invenção e não devem ser interpretadas como limitativas do seu âmbito.

20 EXEMPLOS

Aspecto Geral

A técnica para avaliar os antiaglomerantes está descrita detalhadamente em "New Technique for Evaluating Antiagglomerate Gas-Hydrate Inhibitors in Oilfield Applications", *SPE 93075*, 2005 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, TX, Feb. 2-4.

Princípio: O sistema multicelular completo consiste em um vaso de alta pressão que contém a unidade de teste multicelular, uma unidade arrefecedora, um acionamento de agitador, uma unidade interfacial sensora, e um sistema de computador. O vaso de alta pressão é conectado a dois cilindros de gás, contendo hidrocarbonetos gasosos pressurizados (87,9% de metano, 7,7% de etano, 3,1% de propano, e 1,3% de isobutano) e nitrogênio. Assim sendo, em uma corrida experimental, cada célula do teste será submeti-

da à mesma mistura de gases, temperatura, e pressão. Cada célula tem um agitador com barra magnética e a rotação do agitador é monitorada pelo sensor e registrada. Quando os cristais de hidratos de gases são formados em uma célula, haverá uma mudança na viscosidade ou no comportamento do fluxo e haverá uma mudança no andamento retardado da barra do agitador. Cada vez que a barra magnética passa por um certo ponto, um pulso óptico é registrado. O andamento retardado é medido como a diferença entre a posição dos ímas de acionamento inferiores e o agitador na célula. Quando a viscosidade fica alta demais, como no caso quando agregados maiores de hidratos de gases são formados, o agitador magnético parará completamente, em cujo caso o sinal será zero, ou começará a "saltar", o que criará um sinal instável/aleatório, e isto será indicado no gráfico registrado.

Cada célula é equipada também com um sensor de temperatura.

Nas tabelas dos Exemplos 1 e 2 abaixo, as seguintes anotações foram usadas:

EO = unidade etilenóxi

PO = unidade propilenóxi

0 = o composto não funciona como um antiaglomerante

1 = o composto funciona inicialmente como um antiaglomerante, mas não durante o teste inteiro

2 = o composto funciona como um antiaglomerante durante o teste inteiro (no caso das anotações 0, 1, e 2, vide explicações adicionais no Exemplo 2) - = teste não realizado

Exemplo 1

Na Tabela 1, os resultados da "triagem multicelular" de alguns antiaglomerantes estão reunidos.

As células são carregadas com 1 mL da mistura água/inibidor e 2,5 mL de condensado Sleipner (= óleo bruto obtido no campo de petróleo Sleipner da Statoil). O nitrogênio é aplicado em primeiro lugar para expelir a maior parte do ar, e depois os hidrocarbonetos gasosos são admitidos até que uma pressão constante de 10 Mpa (100 bars) seja atingida.

Duante o teste inteiro, as misturas foram agitadas continuamente a 120 rpm. A temperatura foi primeiramente baixada de cerca de 20°C para 4°C em cerca de 1,5 hora, e depois mantida a 4°C por cerca de duas horas, e finalmente reaquecida novamente até 20°C em cerca de 1,5 hora. Quando o agitador funciona o tempo todo, o composto é considerado como funcionando bem como um antiaglomerante, enquanto que, caso a barra do agitador pare, o composto é considerado não funcionar como um antiaglomerante durante as condições prevalentes. Os testes foram realizados em água do mar e em água doce, em diferentes concentrações dos antiaglomerantes.

10 Tabela 1

Testes de Triagem Multicelular

Composto	Água do Mar		Água Doce	
	1,0%	1,5%	1,5%	2,5%
A. Oleil-amina + 2EO + 2PO, quaternizada com CH ₃ Cl (Comparação)	-	2	0	-
B. (Coco alquil)-amina + 2EO (Comparação)	0	0	-	-
C. (Coco alquil)-amina + 4 EO; sal do ácido acético (Comparação)	0	0	-	-
D. Oleil-amina + 2EO; sal do ácido acético (Comparação)	0	-	-	-
1. Oleil-amina + 2EO + 2PO; sal do ácido acético	-	2	-	-
2. Erucil-amina + 2EO + 2PO; sal do ácido acético	-	2	2	-
3. (Coco alquil)-amina + 2EO + 2PO; sal do ácido acético	2	2	-	-
4. N-(n-octil)-trimetilenodiamina + 3PO; sal do ácido acético (log Pow=0.84)*	-	2	-	-
5. Oleil-amina + 2EO, diéster com ácido acético; sal do ácido acético	0	2	0	0
6. N-oleil-trimetilenodiamina + 3EO, triesterificado com anidrido acético; sal do ácido acético	-	2	-	2
7. Monoamida entre ácido oléico e amino-etil-etanol-amina + 1EO, diesterificada com anidrido acético; sal do ácido acético	2	-	-	-

Composto	Água do Mar		Água Doce	
	1,0%	1,5%	1,5%	2,5%
8. Monoamida entre ácido oléico e amino-etil-etanol-amina, amidada com anidrido acético	2	2	2	-
9. N,N-bis-(3-amino-propil)(sebo alquil)-amina, diamidada com anidrido acético	0	2	-	-
10. N-oleil-trimetilenodiamina diamidada com anidrido acético	-	2	-	-
11. N-(n-octil)-trimetilenodiamina diamidada com anidrido acético	-	2	-	-
12. N-(coco alquil)-trimetilenodiamina diamidada com anidrido acético	-	2	-	-
13. N-(sebo alquil)-N-metil-amino-propil-amina monoamidada com anidrido acético	-	2	-	-

* os valores de log P_{ow} nas Tabelas 1 e 2 foram calculados usando os Modelos desenvolvidos por "U.S. EPA Office of Pollution Prevention and Toxics" e "Syracuse Research Corporation"

(U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency).

- 5 2004. Estimation Program Interface (EPI) Suite (EPI Suite®) Versão 3.12, 17 de agosto de 2004).

Os produtos de acordo com a invenção são pelo menos tão bons ou melhores antiaglomerantes no teste de triagem do que as referências A, B, C, e D, e ao mesmo tempo, são mais facilmente biodegradáveis do que A.

- 10 Note-se também que as referências B e C, que são etoxilados de (coco alquil)-amina, não são eficazes neste teste como antiaglomerantes para hidratos de gases, enquanto que o produto 3, que é uma (coco alquil)-amina que foi primeiramente etoxilada e depois propoxilada funciona excelentemente como um antiaglomerante.

15 Exemplo 2

Na Tabela 2, estão reunidos os resultados do "encerramento e reinício de multicélulas" de alguns antiaglomerantes. Este teste é mais desafiador do que o teste do Exemplo 1.

- 20 As células são carregadas da mesma maneira que acima, mas os hidrocarbonetos gasosos são admitidos somente até que a pressão cons-

tante preestabelecida é atingida.

Neste experimento, as células do teste foram agitadas a 120 rpm por uma hora a 20°C e na pressão preestabelecida. A agitação foi então interrompida e a autoclave resfriou até 4°C em cerca de 1,5 hora. As células foram então mantidas a 4°C por um mínimo de doze horas, antes que os ímas de acionamento fossem reiniciados a 120 rpm. Eles foram então mantidos rodando por cerca de 2 horas a 4°C, antes de as células serem reaquecidas até 20°C em cerca de 1,5 hora.

Três episódios diferentes puderam ser então observados:

- 10 - O agitador não iniciou nunca até que a temperatura tivesse sido aumentada tanto de modo que o hidrato de gás fundisse, o que normalmente aconteceu a cerca de 15°C. Isto está marcado como 0 nas tabelas.
- O agitador iniciou, mas parou novamente depois de um período curto. Isto está marcado como 1 nas tabelas.
- 15 - O agitador iniciou e continuou rodando continuamente. Isto está marcado como 2 nas tabelas.

Tabela 2

As multicélulas dos testes encerram

Composto	Água do Mar 7 MPa (70 bars)		Água Doce 7 MPa (70 bars)	
	1,5%	2,5%	2,0%	2,5%
1. Oleil-amina + 2EO + 2PO; sal do ácido acético	2**	1	1	1
3. (Coco alquil)-amina + 2EO + 2PO; sal do ácido acético	0	1	2	-
6. N-oleil-trimetilenodiamina + 3EO, triesterificada com anidrido acético; sal do ácido acético	0	1	-	2
10. N-oleil-trimetilenodiamina diamidada com anidrido acético	0	2	-	2
14. N-(2-etil-hexil)-trimetilenodiamina, diamidada com anidrido acético	0	0	-	2
15. N-(2-etil-hexil)-trimetilenodiamina + 3PO; sal do ácido acético (log Pow* = 0,77)	-	2	-	1

os valores de $\log P_{ow}$ nas Tabelas 1 e 2 foram calculados usando os Modelos desenvolvidos por U.S. EPA Office of Pollution Prevention and Toxics e Syracuse Research Corporation

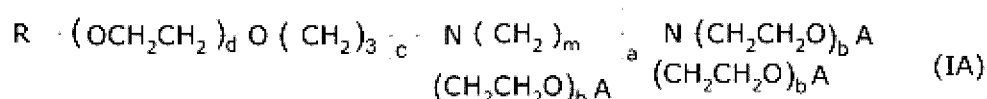
(U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). 2004. Estimation Program Interface (EPI) Suite (EPISuite®) Version 3.12, August 17, 2004).

5 ** medido a 10 MPa (100 bars)

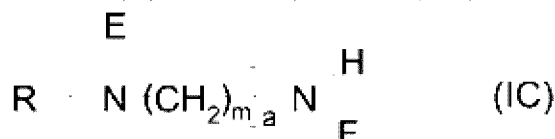
Os antiaglomerantes de acordo com a invenção têm um efeito antiaglomerante essencial na água do mar, água salobra e água doce, ao mesmo tempo, são mais facilmente biodegradáveis.

REIVINDICAÇÕES

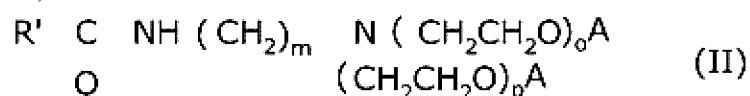
1. MÉTODO PARA INIBIR A AGLOMERAÇÃO DE HIDRATOS DE GASES, caracterizado pelo uso de um composto tensoativo que não contém amônio quaternário, selecionado do grupo de compostos que têm as seguintes fórmulas gerais IA, IC e II, mais detalhadamente.



- em que R é um grupo hidrocarbila de C₆-C₂₄; m é 2 ou 3; a = 0-4; b é pelo menos 1 em cada posição; Σb em média é 2-12; c é 0 ou 1; d em média é 0-5; cada A é selecionado independentemente entre H, -C(=O)CH₃, -C(=O)CH₂CH₃, grupos alquila de C₁-C₃, -[CH₂CH(X)O]_eH, e -[CH₂CH(X)O]_e-C(=O)CH₃, em que X é -CH₃ ou -CH₂CH₃, "e" é 1-3, e a soma de todos "e" na molécula é no máximo 6 em média; desde que pelo menos um dos grupos A seja selecionado no grupo que consiste em -[CH₂CH(X)O]_eH, -[CH₂CH(X)O]_e-C(=O)CH₃, -C(=O)CH₃ e -C(=O)CH₂CH₃;



- em que R tem o mesmo significado que em IA; m é 2 ou 3; a = 0-4; E é alquila de C₁-C₃, -C(=O)CH₃ ou -C(=O)CH₂CH₃; e F é -C(=O)CH₃ ou -C(=O)CH₂CH₃.

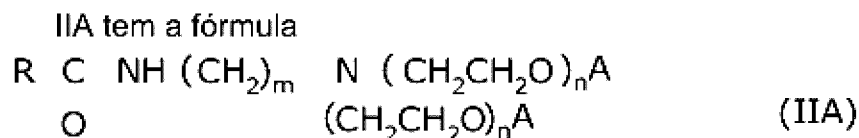


- em que R'C(=O)- é um grupo acila com 6-24; "o" = 0-3; p = 0-3, Σ(o+p) em média é 0-6; m é 2 ou 3, e cada A é selecionado independentemente entre H, -[CH₂CH(X)O]_eH, -[CH₂CH(X)O]_e-C(=O)CH₃, -C(=O)CH₃, -C(=O)CH₂CH₃, e grupos alquila de C₁-C₃, desde que pelo menos um dos grupos A seja -[CH₂CH(X)O]_eH, -[CH₂CH(X)O]_e-C(=O)CH₃, -C(=O)CH₃ ou -C(=O)CH₂CH₃, onde X, "e" e Σe têm o mesmo significado que para IA;

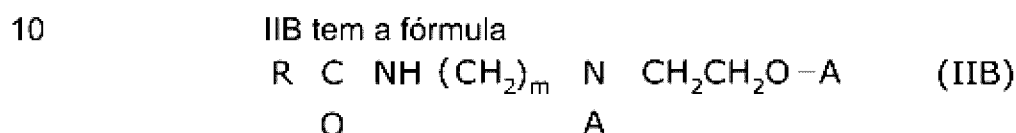
ou um sal de qualquer um dos compostos IA, IC ou II; ou qualquer combinação dos mesmos.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo uso de um composto tensoativo que não contém nitrogênio quaternário selecionado do grupo de compostos que têm as fórmulas gerais IA, IC, IIA e IIB, em que



5 em que n é pelo menos 1 em cada posição e Σn em média molar é 2-4, m é 2 ou 3, R(C=O)- e A são como definidos para II, exceto que X é -CH₃, desde que pelo menos um A seja -[CH₂CH(CH₃)O]_eH, -[CH₂CH(CH₃)O]_e-C(=O)CH₃ ou -C(=O)CH₃, em que "e" e Σe são como definidos para II;



em que m é 2 ou 3; R(C=O)- e A são como definidos para II, exceto que X é -CH₃, desde que pelo menos um A seja -[CH₂CH(CH₃)O]_eH, -[CH₂CH(CH₃)O]_e-C(=O)CH₃ ou -C(=O)CH₃; em que "e" e Σe são como definidos para II;

15 ou um sal de qualquer um dos compostos IA, IC, IIA ou IIB; ou qualquer combinação dos mesmos.

3. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo antiaglomerante ser um produto da fórmula IA, em que R é um grupo hidrocarbila de C₈-C₁₈; a é 0 ou 1; m é 3; c é 0; a soma de 20 b é em média 2-6; e todos A são -[CH₂CH(CH₃)O]_eH, onde a soma de todos "e" na molécula é 2 ou 3, ou -C(=O)CH₃.

4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por Σb ser em média 2-3.

5. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo antiaglomerante ser IC, em que m é 3 e E é 25 -C(=O)CH₃.

6. MÉTODO PARA INIBIR A AGLOMERAÇÃO DE HIDRATOS DE GASES EM UMA TUBULAÇÃO, caracterizado pela tubulação conter

uma mistura fluente que compreende hidrocarbonetos com 1-4 átomos de carbono e água, e onde os hidratos são formados a partir dos hidrocarbonetos e água, sendo que o método compreende as etapas:

5 a) adicionar à mistura um antiaglomerante, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, em uma quantidade de 0,05-10% em peso, baseado no teor de água da mistura de hidrocarboneto/água; e

b) escoar a mistura que contém o antiaglomerante através da tubulação.

10 7. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo antiaglomerante ser adicionado em uma quantidade de 0,5 a 5% em peso, preferencialmente 0,5 a 3% em peso, com base no conteúdo de água da mistura hidrocarboneto/água.

15 8. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por um inibidor de corrosão e/ou um inibidor da deposição de parafinas serem adicionados à mistura de hidrocarbonetos/água.

9. COMPOSIÇÃO QUE CONTÉM UM HIDRATO DE GAS ANTIAGLOMERANTE E UM INIBIDOR DE CORROSÃO E/OU UM INIBIDOR DE DEPOSIÇÃO DE PARAFINA, caracterizada por compreender:

20 a) 1 parte em peso do antiaglomerante de hidratos de gases, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, e

b) 0,0001-0,1 parte em peso de um inibidor de corrosão e/ou um inibidor da deposição de parafinas.