



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

(11) PI 0920578-0 B1

(22) Data do Depósito: 16/10/2009

(45) Data de Concessão: 08/05/2018



(54) Título: MÉTODO DE INIBIÇÃO DE HIDRATOS EM UM FLUIDO E COMPOSIÇÃO INIBIDORA DE HIDRATO

(51) Int.Cl.: C10L 3/00

(30) Prioridade Unionista: 17/10/2008 US 12/253,529

(73) Titular(es): NALCO COMPANY

(72) Inventor(es): JOSEPH R. CARLISE; OLGA E.S. LINDEMAN; PETER E. REED; LEONARD M. VER VERS; PETER G. CONRAD

**"MÉTODO DE INIBIÇÃO DE HIDRATOS EM UM FLUIDO E
COMPOSIÇÃO INIBIDORA DE HIDRATO"**

CAMPO TÉCNICO

Esta invenção refere-se à inibição da formação e
5 crescimento de partículas de hidrato em fluidos contendo
gás hidrocarboneto e água, especialmente na produção e
transporte de gás natural, gás de petróleo ou outros gases
por tratamento com uma solução de éter de glicol de um
homopolímero ou copolímero de N-alquil(alquil)acrilamida.

10 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Tecnologias de petróleo e gás modernas normalmente
operam sob condições severas durante o curso da recuperação
e produção de petróleo. Por exemplo, a alta velocidade de
bombeamento, alta pressão nos dutos e baixa temperatura do
15 petróleo e do gás que fluem através dos dutos. Essas
condições são particularmente favoráveis para a formação de
hidratos de gás, que pode ser significativamente perigosa
para as produções de petróleo no mar ou para locais com
clima frio.

20 Hidratos de gás são sólidos tipo gelo que se formam a
partir de pequenas moléculas apolares e água a baixas
temperaturas e em pressões aumentadas. Sob essas condições,
as moléculas de água podem formar estruturas tipo gaiola em
torno destas pequenas moléculas apolares (tipicamente gases
25 como o dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, metano,
etano, propano, butano e isobutano), criando um tipo de
interação convidado-hospedeiro também conhecida como
clatrato ou hidrato de clatrato. A arquitetura específica
desta estrutura de gaiola pode ser uma dentre vários tipos
30 (chamada tipo 1, tipo 2, tipo H), dependendo da identidade

das moléculas hospedeiras. Contudo, uma vez formadas, essas estruturas tipo gaiola cristalinas tendem a se decantar da solução e se acumular em grandes massas sólidas que podem se deslocar pelos dutos de transporte de petróleo e gás e, potencialmente, bloquear ou danificar os dutos e/ou equipamentos relacionados. Os danos resultantes de um bloqueio podem ser muito caros do ponto de vista de reparação de equipamentos, bem como a partir da perda de produção e, finalmente, do impacto ambiental resultante.

10 A indústria do petróleo fornece especial atenção aos hidratos de clatrato porque as condições são geralmente favoráveis para a formação de hidratos e bloqueios subsequentes. Há muitos exemplos em que os bloqueios de hidrato interromperam a produção de gás, condensado e óleo. Obviamente, as consequências monetárias para cada um desses exemplos são amplificadas quando se consideram os volumes de produção em aplicações de águas profundas, onde dezenas de milhares de barris de petróleo são rotineiramente produzidos diariamente e os encerrados podem levar meses para se reparar. Além disso, reiniciar uma instalação de desligamento, particularmente na produção de águas profundas e instalações de transporte, é extremamente difícil por causa das quantidades significativas de tempo, energia e materiais, bem como as várias implementações de engenharia, que muitas vezes são necessárias para remover um bloqueio de hidrato em condições seguras.

A indústria utiliza uma série de métodos para evitar os bloqueios, tais como inibidores de hidrato termodinâmicos (THI), anti-aglomerados (AA), e inibidores de hidrato cinéticos (KHI). A quantidade de produto químico

necessária para impedir os bloqueios varia muito dependendo do tipo de inibidor que é empregado. Inibidores de hidrato termodinâmicos são tipicamente usados em concentrações muito elevadas (glicol é usado frequentemente em 5 quantidades tão elevadas como 100% do peso da água produzida), enquanto KHIs e AAs são utilizados em concentrações muito mais baixas (0,3 a 0,5% de concentração ativa) e são tipicamente chamados de inibidores de hidrato de baixa dose (LDHIs).

10 Geralmente é aceito que KHIs interferem com o crescimento do cristal de hidrato clatrato, evitando assim a formação de hidratos.

Enquanto AAs permitem que o cristal se forme e, a seguir, dispersa o pequeno cristal, KHFs evitam a formação 15 de cristais de hidrato rompendo o crescimento do cristal. É comumente aceito que AAs atuam como dispersantes dos cristais de hidrato na fase de hidrocarboneto e, portanto, têm uma limitação de que a fase de hidrocarboneto líquido deve estar presente. Tipicamente, a razão de hidrocarboneto 20 líquido par água não deve ser maior do que um para um para garantir que não há hidrocarboneto suficiente para conter os cristais de hidrato dispersos. Infelizmente, esta limitação reduz a oportunidade no campo petrolífero, uma vez que muitos poços aumentam a quantidade de água 25 produzida muito rapidamente após o avanço de água ser observado.

Existem vários fatores importantes a considerar ao avaliar as capacidades e desempenho de um inibidor de hidrato, mas o mais significativo e diretamente relevante 30 destes são os dois fatores de subresfriamento e do tempo de

espera. Subresfriamento refere-se ao grau em que a temperatura do sistema pode ser reduzida abaixo da temperatura de formação de hidrato teórica a uma dada pressão, e é frequentemente referido em termos de valor de ΔT . O tempo de espera refere-se à quantidade de tempo que este sistema de subresfriamento pode ser mantido isento de hidrato na presença de um KHI particular. Assim, um bom KHI deve ter uma grande temperatura de subresfriamento ΔT , e ser capaz de longos períodos de espera naquela temperatura.

10 RESUMO DA INVENÇÃO

Esta invenção é um método de inibição de hidratos em um fluido compreendendo água, gás e opcionalmente hidrocarbonetos líquidos compreendendo tratar o fluido com uma quantidade inibidora de hidrato eficaz de uma composição inibidora que compreende um polímero anfifílico preparado pela polimerização de um ou mais monômeros de N-alquil(alquil)acrilamida, em um solvente compreendendo um ou mais solventes de éter glicólico de fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ m é um número inteiro de 0 a 1, e n é um número inteiro > 1 .

Em outro aspecto, esta invenção é uma composição inibidora de hidrato preparada pela polimerização de um ou mais monômeros de N-alquil(alquil)acrilamida em um solvente compreendendo um ou mais solventes de éter glicólico de fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ m é um número inteiro de 0 a 1, e n é um número inteiro ≥ 1 .

A composição e o método são eficazes para controlar a formação de hidrato de gás e entupimento nos sistemas de produção e transporte de hidrocarbonetos. Esta substância química efetivamente modifica a formação de cristais de

hidrato, de modo que os fluidos de hidrocarbonetos podem ser produzidos a partir do reservatório e transportados para a unidade de processamento, sem o risco de bloqueios de hidrato.

5 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Como usado aqui, "inibição" inclui tanto a inibir e inibição quanto a formação e aglomeração de cristais de hidrato.

"Alquil" significa um grupo monovalente derivado de um hidrocarboneto saturado de cadeia linear ou ramificada através da remoção de um único átomo de hidrogênio. Grupos alquil representativos incluem metil, etil, n e isopropil, n, sec, isso e terc-butil, e semelhantes.

"AA" significa um antiaglomerante; "AIBN" para azobisisobutironitrila; "APS" para persulfato de amônio; "ATBs" para ácido acrilamidobutilsulfônico terciário (ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfônico); "BDG" para butildiglicol (éter dietilenoglicolmonobutílico); "BPO" para peróxido de benzoila, "BuOH" para butanol (álcool butílico); "2-BuOH" para 2-butanol; "CTA" para agente de transferência de cadeia; "Cu" para cobre; "DMAEA" para etilacrilato de dimetilamino; "DPGME" para éter dipropilenoglicolmonometílico; "DTBP" para di-terc-butilperóxido; "EDG" para etildiglicol (éter dietilenoglicolmonoetílico); "EGMBE" para éter etilenoglicolmonobutílico (éter butilglicol, butoxietanol); "EE" para 2-etoxietanol; "EEA" para acetato de etoxietanol; "EtOH" para etanol; "GOM" para Golfo do México, "H-TBP" para hidroperóxido de terc-butila; "H₂O₂" para "peróxido de hidrogênio"; "IPA" para isopropanol (álcool isopropílico);

"IPMA" para N-isopropilmetacrilamida; "KHI" para inibidor de hidrato cinético; "LDHI" para inibidor de hidrato de baixa dosagem; "MAPTAC" para cloreto de metacrilamidopropiltrimetilamônio; "MEK" para metiletilcetona; "MeOH" para metanol; "NaCl" para cloreto de sódio; "PE" para pentaeritritol; "PG" para propilenoglicol; "PrOH" para 1-propanol; "Psi" para libras por polegada quadrada; "Psia" para libras por polegada quadrada absoluta; "Psig" para medir libras por polegada quadrada calibrada; "THF" para tetraidrofurano; "THI" para inibidor de hidrato termodinâmico; "TBPO" para peroxoato de terc-butila (incluindo t-butilperóxi-2-etilexanoato); "TBPP" para peroxipivalato de terc-butila; e "TMP" para trimetilolpropano.

As composições inibidoras de hidrato da invenção são preparadas por polimerização de um ou mais monômeros de N-alquil(alquil)acrilamida em um solvente compreendendo um ou mais solventes de éter glicólico como descrito aqui para formar uma solução de um polímero de N-alquil(alquil)acrilamidanos solventes. Conforme utilizado aqui, "polímero de N-alquil(alquil)acrilamida" inclui homopolímeros de N-alquil(alquil)acrilamida e copolímeros de N-alquil(alquil)acrilamida com um ou mais comonômeros.

Em uma modalidade, o monômero de N-alquil(alquil)acrilamida é N-isopropilmetacrilamida.

Em uma modalidade, os monômeros de N-alquil(alquil)acrilamida são copolimerizados com um ou mais comonômeros.

Em uma modalidade, os comonômeros são selecionados a partir de acrilamida, acrilamidasalquil substituídas, ácido

acrílico, acrilatosalquil substituídos, N,N-dialquilacrilamidas, N,N-dialquilmetacrilamidas, N,N-dialquilaminoalquilacrilatos e sais quaternários de cloreto de alquila dos mesmos, N,N-dialquilaminoalquilmetacrilatos
5 e sais quaternários de cloreto de alquila dos mesmos, N,N-dialquilaminoalquilacrilamidas e sais quaternários de cloreto de alquila dos mesmos, N,N-dialquilaminoalquilmetacrilamidas e sais quaternários de cloreto de alquila dos mesmos, hidroxialquilacrilatos,
10 hidroxialquilmetacrilatos, ácidos acrilamidoalquilsulfônicos e sais de sódio ou amônio dos mesmos.

Em uma modalidade, os comonômeros são selecionados a partir de cloreto de metacrilamidopropiltrimetilamônio,
15 metacrilato de 2-(dimetilamino)etila, 3-(dimetilamino)propilmetacrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, 2-(hidroxietil)metacrilato, salde sódio do ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, cloreto de metacrilóilóxi(etiltrimetil)amônio, ácido
20 metacrílico e metacrilamida.

Em uma modalidade, o polímero anfifílico é homopolímero de N-isopropilmetacrilamida.

Em uma modalidade, o polímero anfifílico compreende 70 a 99 mol por cento de unidades de repetição de N-isopropil(met)acrilamida e 1 a 30 mols por cento de unidades
25 de repetição de comonômero.

Em uma modalidade, o polímero anfifílico compreende 85 a 95 por cento em mol de unidades de repetição derivadas de N-isopropil(met)acrilamida e 5 a 15 mol por cento de
30 unidades de repetição derivadas de comonômeros.

Solventes de éter glicólico adequados para uso na
preparação das composições inibidoras da invenção têm a
fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, onde m é um número
inteiro de 0 a 1, e n é um número inteiro maior ou igual a
5 1.

Em uma modalidade, o solvente tem fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-$
 $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, onde m é um número inteiro de 0 a 1, e n é
um número inteiro de 1 a 4.

Em uma modalidade, o solvente éter glicólico é éter
10 dietilenoglicolmonoetílico.

Em uma modalidade, o solvente compreende um ou mais
solventes de éter glicólico e um ou mais alcoóis ou glicóis
de baixo peso molecular. Glicóis e alcoóis de baixo peso
molecular representativos incluem isopropanol, 1,1,1-
15 tris(hidroximetil)propano, éter trietilenoglicoldimetílico,
éter dietilenoglicoldimetílico, 2-etoxietanol, éter
dietilenoglicolmonometílico e éter
etilenoglicolmonobutílico, e semelhantes.

Em uma modalidade, o solvente compreende éter
20 dietilenoglicolmonoetílico e um ou mais solventes
selecionados de isopropanol, 2-etoxietanol e 1,1,1-
tris(hidroximetil)propano.

Numa preparação típica, o(s) monômero(s) de N-
alquil(alquil)acrilamida e quaisquer comônômeros e
25 solvente(s) são carregados a um reator e purgados com
nitrogênio, a seguir um ou mais iniciadores são carregado
no reator. Alternativamente, o(s) iniciador(es) podem ser
carregados, uma vez que o reator é aquecido até a
temperatura reacional. O iniciador adicional também pode
30 ser adicionado perto da finalização da polimerização para

reduzir o monômero residual na composição do polímero. Uma vez que a reação atinge a temperatura de reação e o iniciador foi carregado, a reação é aquecida pela quantidade necessária de tempo, em seguida, resfriada para 5 descarregar o produto. Como a maioria dos iniciadores descritos aqui são termicamente lábeis, a temperatura em que eles são adicionados possui um potencial significativo para efetuar a distribuição de peso molecular do polímero. Por exemplo, temperaturas de processo maiores provocam uma maior taxa de decomposição do iniciador, geralmente 10 resultando em cadeias de polímeros de peso molecular inferiores. Além disso, a maioria dos solventes descritos aqui é capaz de modificar os grupos finais do polímero através de reações de transferência de cadeia radical dependente de temperatura. Por exemplo, se a reação de 15 transferência de cadeia para o solvente tem uma energia de ativação maior do que a reação de propagação para a produção do polímero, então temperaturas reacionais mais altas irão resultar em um efeito mais pronunciado do solvente na redução do peso molecular polimérico e influenciando os grupos finais do polímero. 20

Em uma modalidade, a polimerização é iniciada por decomposição térmica de peróxidos orgânicos, tais como os peróxidos de diacila incluindo peróxido de lauroila, 25 peróxido de ácido succínico, peróxido de benzoila, e similares; peróxido de hidrogênio; hidroperóxidos como hidroperóxido de t-butila; dialquilperóxidos incluindo peróxido de dicumila, di(t-butil)peróxido, e similares; e peroxiésteres incluindo t-butilperoxipivalato, t- 30 butilperóxi-2-etilexanoato, OO--(t-butil)O-

isopropilmonoperoxicarbonato, e similares.

Em uma modalidade, a polimerização é iniciada pela decomposição térmica do t-butilperoxipivalato, t-butilperoxipivalato, t-butilperoxi-2-etilexanoato ou OO-(t-
5 butil)-O-isopropilmonoperoxicarbonato.

Em uma modalidade, a polimerização é iniciada pela decomposição térmica do t-butilperoxi-2-etilexanoato.

Em uma modalidade alternativa, a polimerização é iniciada por decomposição redox de peróxido de hidrogênio
10 ou outros hidroperóxidos similares com um cocatalisador redox, tais como CuSO_4 ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, e similares.

A composição e o método desta invenção são eficazes para controlar a formação de hidrato de gás e o entupimento dos sistemas de produção e transporte de hidrocarbonetos.
15 Para assegurar a inibição eficaz dos hidratos, a composição do inibidor deve ser injetada antes da formação substancial de hidratos. Um ponto de injeção preferido para operações de produção de petróleo está perto do fundo do poço, perto da válvula de segurança submersa controlada pela
20 superfície. Isso garante que, durante um encerramento, o produto é capaz de se dispersar por toda a área onde os hidratos irão ocorrer. O tratamento pode também ocorrer em outras áreas na linha de fluxo, levando-se em consideração a densidade do fluido injetado. Se o ponto de injeção
25 estiver bem acima da profundidade de formação de hidrato, então o inibidor de hidrato deve ser formulado com um solvente, com uma densidade elevada o suficiente para que o inibidor afunde na linha de fluxo para coletar na interface água/óleo. Além disso, o tratamento pode também ser
30 utilizado para dutos ou em qualquer lugar no sistema onde

existe um potencial para a formação de hidrato.

A composição é introduzida no fluido por quaisquer meios adequados para garantir a dispersão do inibidor através do fluido sendo tratado. Tipicamente, o inibidor é
5 injetado usando equipamento mecânico, como bombas de injeção de produtos químicos, tubos T, encaixes de injeção, e semelhantes. A mistura de inibidor pode ser injetada conforme preparada ou formulada em solventes adicionais polares ou apolares, tal como descrito aqui, dependendo da
10 aplicação e necessidades.

Solventes polares representativos adequados para a formulação com a composição inibidora incluem água, salmoura, água do mar, alcoóis (incluindo de cadeia linear ou alifáticosramificados como metanol, etanol, propanol,
15 isopropanol, butanol, 2-etilexanol, hexanol, octanol, decanol, 2-butoxietanol, etc.), glicóis e derivados (etilenoglicol, 1,2-propilenoglicol, 1,3-propilenoglicol, éter etilenoglicolmonobutílico, etc.) cetonas (cicloexanona, diisobutilcetona), N-metipirrolidinona
20 (NMP), N,N-dimetilformamida e semelhantes.

Representantes de solventes apolares adequados para a formulação com a composição inibidora incluem alifáticos, como pentano, hexano, cicloexano, metilcicloexano, heptano, decano, dodecano, diesel e semelhantes; aromáticos, como
25 tolueno, xileno, nafta aromática pesada, derivados de ácidos graxos (ácidos, ésteres, amidas), e semelhantes.

A formulação particular depende da aplicação da composição inibidora e quaisquer tratamentos adicionais que serão utilizados em conjunto com KHI. Por exemplo, se a
30 composição inibidora for injetada com um inibidor de

parafina que normalmente só é formulado em solventes apolares, solventes, tais como diesel, nafta pesada aromática, ésteres metílicos de ácidos graxos, xileno, tolueno, e semelhantes podem ser utilizados. A composição
5 inibidora também pode ser formulada em um solvente apolar para garantir que o risco de incompatibilidade seja minimizado.

Alternativamente, se a composição inibidora for injetada com um inibidor de corrosão solúvel em água ou
10 inibidor da crosta, um solvente polar, como metanol, etanol, isopropanol, 2-butoxietanol, etilenoglicol, propilenoglicol e similares, podem ser usados.

A quantidade de composição inibidora usada para tratar o fluido é a quantidade que efetivamente inibe a formação
15 e/ou agregação de hidratos. A quantidade de inibidor adicionado pode ser determinada por uma pessoa versada na técnica através de técnicas conhecidas como, por exemplo, o teste de célula de balanço aqui descrito. Doses típicas de inibidores formulados variam entre cerca de 0,05 a cerca de
20 5,0 volume por cento, com base na quantidade de água que sendo produzida, embora em certos casos, a dose pode ser superior a 5 por cento em volume.

A composição inibidora da presente invenção pode ser usada sozinha ou em combinação com inibidores de hidrato
25 termodinâmicos e/ou antiaglomerados, bem como outros tratamentos utilizados na produção de petróleo bruto e transporte incluindo inibidores de asfaltino, inibidores de parafina, inibidores de corrosão, inibidores de crosta, emulsificantes, clarificadores de água, dispersantes,
30 quebradores de emulsão e semelhantes.

Deste modo, em algumas modalidades, a invenção também compreende tratar o líquido com um ou mais inibidores de hidrato termodinâmicos ou um ou mais antiaglomerados, ou uma combinação destes. Os inibidores de hidrato
5 termodinâmicos e/ou antiaglomerados podem ser formulados com a composição inibidora ou adicionados ao fluido separadamente. Inibidores individuais também podem ser adicionados ao fluido em porções separadas.

A quantidade efetiva de inibidor de hidrato
10 termodinâmico e antiaglomerante pode ser determinada empiricamente com base nas características do fluido sendo tratado, por exemplo, utilizando o teste de células de balanço aqui descrito. Normalmente, a razão de inibidor de hidrato termodinâmico em relação ao inibidor é de pelo
15 menos cerca de 10:1.

Em outras modalidades, esta invenção compreende ainda tratar o fluido com um ou mais inibidores de asfaleno, inibidores de parafina, inibidores de corrosão, quebradores de emulsão ou inibidores de crosta, ou uma combinação dos
20 mesmos.

Em outra modalidade, esta invenção compreende tratar o fluido com uma composição que compreende a mistura dos inibidores e um ou mais quebradores de emulsão.

O precedente pode ser melhor entendido com referência
25 aos seguintes Exemplos, que são apresentados para fins de ilustração e não servem para limitar o escopo da invenção.

Exemplo 1

Uma síntese representativa usando uma adição de iniciador de temperatura inferior é realizada através do
30 carregamento de 85,7 g de N-isopropilmetacrilamida (IPMA)

(disponível de Evonik, Darmstadt, Alemanha), 255,7 g de 2-etoxietanol, e 6,0 g de peroctoato de terc-butila (0,028 mols) em um reator capaz de reter a pressão. Os conteúdos do reator são, a seguir, purgados com nitrogênio para desoxigenar. Depois de a purga de nitrogênio ser concluída, o reator é bloqueado e aquecido a 90°C por 4 horas, após o que a reação é resfriada e o produto coletado como uma solução amarelo/âmbar.

Exemplo 2

Uma síntese representativa usando uma adição de iniciador de temperatura superior é realizada através do carregamento de 100,66 g de IPMA (Evonik), e 197,8 g de etildiglicol em um reator capaz de reter a pressão. Os teores do reator são aquecidos a 35°C e purgados com nitrogênio para desoxigenar. Uma solução de 7,03% de peróxido de di-terc-butila em etildiglicol foi preparada. O reator é então bloqueado e aquecido a 130°C. A 130°C, 84,8 g de solução de peróxido foi adicionada ao reator, durante 1 hora. A reação foi mantida por 1,5 horas a 130°C, em seguida, mais 28,3 g de solução de peróxido foi adicionado durante uma hora, após o que a reação foi mantida a 130 °C por mais 2,5 horas. Em seguida, o reator foi resfriado e do produto coletado como uma solução amarelo/âmbar.

Exemplo 3

Uma síntese representativa usando tempos de adição curtos de iniciador é realizada através do carregamento de 24,6 g de IPMA (Evonik) e 70,6 g de etildiglicol a um frasco de fundo redondo com um ajuste de linha de purga de nitrogênio e condensador. A mistura foi aquecida a 40°C e purgada com nitrogênio para desoxigenar. A temperatura foi

então ajustada para 120°C. Quando a temperatura foi aumentada além do ponto de 97°C, 2,7 g de peroctoato de terc-butila foi carregado ao reator e o aquecimento continuou por mais 0,5 hora. Em seguida, a temperatura foi

5 reduzida até 95°C e mantida por mais 0,5 hora. Depois a 95°C, 2,1 g de peroctoato de terc-butila foi carregado ao reator, e a temperatura foi aumentada para 122°C. A reação foi mantida por uma hora, e a temperatura baixou para 90°C e foi mantida por mais 1,5 hora, após o que 2,0 g de

10 peroctoato de terc-butila foi carregado ao reator, e a temperatura foi aumentada para 124°C, e mantida por mais 1 hora, em seguida resfriada e o produto foi coletado como uma solução amarelo/âmbar.

Polímeros representativos preparados de acordo com os

15 métodos descritos neste documento e suas propriedades são apresentados na Tabela 1. Na Tabela 1, os dados de célula de balanço (RC) são obtidos como descrito no Exemplo 4 sob as condições tipo 2, salvo indicação em contrário. Dados de solubilidade referem-se à turbidez, onde "Passa" significa

20 uma leitura de turbidez menor do que 200 NTU.

Tabela 1

Composições de Polímero Representativas

Polímero	Monômero (s)		Solvente (s)		Iniciadores		Temp (°C)	Tempo (h)	Teste RC	Teste de Sol.
1	IPMA		EDG		d-TBP		>100	6	Falha	Passa
2	IPMA		EDG	IPA	d-TBP		>100	8	Falha	Passa
3	IPMA		IPA		d-TBP		>100	9	Passa (T1/T2)	Passa
4	IPMA		IPA		d-TBP		>100	24	Falha	Passa

5	IPMA		IPA		TBPO		>100	6	Falha	Passa
6	IPMA		EDG		TBPO		>100	4,5	Passa (T1/T2)	Passa
7	IPMA		EDG		TBPO	H ₂ O ₂ /Cu	>100	8	Passa (T1/T2)	Passa
8	IPMA		EDG		H ₂ O ₂ /Cu		>100	8	Passa	Passa
9	IPMA		EDG		H ₂ O ₂ /Cu		>100	6	Falha	Passa
10	IPMA		EDG	IPA	H ₂ O ₂ /Cu		<100	6	Passa	Passa
11	IPMA		EGMBE		TBPO		<100	5	Passa	Falha
12	IPMA		EE		TBPO		<100	4	Passa	Falha
13	IPMA		EE		TBPO		<100	4	Passa	Passa
14	IPMA		EE	TMP	TBPO		<100	3,5	Passa	Falha
15	IPMA		EE		TBPO		<100	5	Passa	Passa
16	IPMA		Diglima		TBPO		<100	6	Passa	Falha
17	IPMA		EGMBE	TMP	TBPO		<100	6	Passa	Falha
18	IPMA	ATBS	EE		TBPO		<100	5	Passa	Passa
19	IPMA	NaATBS	EE		TBPO		<100	5	Passa	Passa
20	IPMA	MAPTAC	EE		TBPO		<100	5	Passa	Passa
21	IPMA		EDG	IPA	TBHP/Cu		<100	6	Falha	Passa
22	IPMA		EDG		TBPP		>100	8	Passa	Passa
23	IPMA		EDG	IPA	H ₂ O ₂ /Cu		<100	8	Passa	Passa
24	IPMA		EDG	IPA	TBPO	H ₂ O ₂ /Cu	<100	8	Passa	Passa
25	IPMA		EDG		TBPO		>100	4,5	Passa	Falha

Exemplo 4

Teste de Célula de Balanço

Os testes resumidos nas tabelas abaixo são realizados em células de balanço de alta pressão. As condições de ensaio (pressão, temperatura, óleo, salmoura, corte de água, etc.) são observadas nas Tabelas 1-4. Os resultados

dos testes são apresentados nas Tabelas 5-8.

KHIs representativos são testados em condições de campo simuladas. Os fluidos testados são mostrados na Tabela 2, as composições dos fluidos são mostradas na Tabela 3 e 4, e as condições de teste são mostradas na Tabela 5. A solução KHI utilizada foi carregada aos fluidos de teste como uma solução de 3% a 20%.

Tabela 2
Fluidos de Teste

Fase	Composição	Volume
Óleo:	25% de condensado sintético	12 mL de volume líquido total
Água:	72% de volume de líquido total	
Salmoura:	0,5% de NaCl usado	
Gás:	Gás sintético (Tabela 3)	

10 Tabela 3

Componente	% em mol	Componente	% em mol
Nitrogênio	0,39%	Isobutano	0,49%
Metano	87,26%	n-Butano	0,79%
Etano	7,57%	Isopentano	0,20%
Propano	3,10%	n-Pentano	0,20%

Tabela 4

Composição de gás de síntese - Tipo 1

Componente	% em mol
Nitrogênio	0,37%
Dióxido de carbono	0,13
Metano	99,00%
Etano	0,047%

Propano	0,030%
---------	--------

Tabela 5

Pressão de carga inicial:	1600 psi (11,03MPa)
Pressão de teste final:	1600 psi (11,03MPa)
Temperatura de inicialização inicial:	25°C
Temperatura de teste final:	6°C
Tempo de temperatura decrescente de rampa:	Menos de 2 horas
Concentração do inibido:	0 a 5% em vol., com base na quantidade de água

O teste é realizado em um aparelho de célula de balanço, conforme descrito em Dendy, Sloan E, Clathrate Hydrates of Natural Gases. Segunda Edição, Revisada e Expandida, 1997, e Talley, Larry D. et al., "Comparison of laboratory results on hydrate induction rates in a THF rig, high-pressure rocking cell, miniloop, and large flow loop", Anais da Academia de Ciências de Nova Iorque, 2000, 314-321, de acordo com o protocolo a seguir.

Observe que, para todos os testes, um teste de "Passa" deve ter um tempo de espera de quatro horas ou mais. Qualquer resultado de teste inferior a quatro horas é rotulado como "Falha".

O significado destas classificações e critérios de passa/falha dizem respeito à capacidade química de evitar a formação de plugues de hidrato em qualquer parte de um sistema de produção de petróleo ou gás. Qualquer classificação inferior a 4 seria considerada como um risco potencial de entupimento com hidrato.

Exemplo 4A

Como observado anteriormente, a solubilidade do homopolímero IPMA foi inversamente relacionada com o desempenho KHI. No entanto, a solubilidade do polímero pode ser melhorada através da incorporação de quantidades
5 apropriadas de comonômeros na cadeia polimérica, mas cuidado deve ser tomado para minimizar a quantidade de comonômero para solubilidade maior de modo que o desempenho seja mantido com relação a um análogo de homopolímero menos solúvel.

10 Copolímeros de IPMA e comonômeros catiônicos e aniônicos representativos são preparados de acordo com os métodos descritos neste documento. O efeito dos comonômeros no peso molecular do polímero, as propriedades de manipulação e o desempenho KHI são mostrados na Tabela 6. A
15 solubilidade do polímero em água é testada pela mistura de 0,6gmda solução de produto polímero com 20 mL de água e, então, medido em um medidor de turbidez fornecendo uma leitura em NTU (unidades de turbidez).

Tabela 6

20 Efeito dos Comonômeros

Polímero	Comonômero	Pm	PDI	Viscosidade cP	Turbidez NTU	Teste RC
26		18.000	3,8	40	> 400	Passa
18	ATBS	26.000	3,2	110	89,9	Passa
19	NaATBS	33.000	3,4	160	66,13	Passa
20	MAPTAC	24.000	3,0	40,5	67,47	Passa

Exemplo 4B

A solubilidade do homopolímero IPMA foi inversamente relacionada com o desempenho KHI. A solubilidade do polímero em água pode variar significativamente e depende

de vários fatores, incluindo o peso molecular do polímero, tamanho e hidrofobicidade do grupo final, ea carga, polaridade, e a razão de qualquer comonômero presente.

Poli IPMA é preparado com vários sistemas iniciadores de acordo com os métodos descritos aqui. A Tabela 7 mostra vários exemplos de como as variações na escolha do iniciador podem efetuar o peso molecular do polímero, solubilidade, manuseio e desempenho.

Tabela 7

10 Efeito dos iniciadores

Polímero	Iniciador	Pm	PDI	Solubilidade	Teste RC	
					Passa/Falha	Tempo de espera
1	d-TBP	9600	3,7	Passa	Passa	10
6	TBPO	9300	2,8	Passa	Passa	80
21	TBHP	4800	2,7	Passa	Falha	9,4
22	TBPP	11000	4,4	Passa	Passa	25
10	H ₂ O ₂	4000	2,7	Passa	Falha	5

Exemplo 4E

A Tabela 9 mostra alguns exemplos de como as variações no solvente podem efetuar a conversão do monômero, peso molecular, manuseio e desempenho do poli IPMA.

15 Várias comparações de solvente são investigadas. Um éter glicólico padrão como EGMBE ou EDG é usado como solvente de polimerização e lotes semelhantes são incluídos em que um álcool de baixo peso molecular foi adicionado para funcionar como um agente de transferência de cadeia
20 para controlar o peso molecular, e para adicionar a hidrofobicidade adequada às cadeias poliméricas. Conforme

demonstrado na Tabela 8, o desempenho KHI melhora com o aumento da fração de peso do álcool de baixo peso molecular.

Etildiglicol é um solvente preferível por várias razões, incluindo sua toxicidade relativamente baixa em comparação com éteres glicólicos similares, e seu alto ponto de ebulição e pressão de vapor correspondente baixa.

Tabela 8

Efeito de Solvente

Polímero	Solvente	Conversão de monômero	Pm	PDI	Solubilidade	Teste RC
5	IPA	63	12000	6,9	Passa	Falha
11	EGMBE	92	29000	4,9	Falha	Passa
12	EE	90	18000	3,8	Falha	Passa
14	EE/TMP	94,5	19000	2,7	Falha	Passa
17	EGMBE/TMP	96	17000	4,5	Falha	Passa
16	Diglima	91,5	8500	2,5	Falha	Passa
7	EDG	99	9300	2,8	Passa	Passa
24	EDG/IPA	99	7200	4,6	Passa	Passa

10 Na Tabela 1, os Polímeros 12, 14 e 17 estão listados como "Passa" para a solubilidade. Precisamos consertar ou a Tabela 1 ou 8 ou explicar a discrepância

Embora a presente invenção seja descrita acima juntamente com modalidades representativas ou ilustrativas, 15 essas modalidades não são tencionadas a serem exaustivas ou limitantes da invenção. Em vez disso, a invenção é destinada a cobrir todas as alternativas, modificações e equivalentes incluídos no seu espírito e escopo, conforme definido pelas reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de inibição de hidratos em um fluido compreendendo água, gás e opcionalmente hidrocarboneto líquido, **CARACTERIZADO** por compreender tratar o fluido com
5 uma quantidade eficaz inibidora de hidrato de uma composição inibidora compreendendo um polímero preparado pela polimerização de um ou mais monômeros de isopropilmetacrilamida em um solvente compreendendo um ou mais solventes de éter glicólico de fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-(\text{O}-$
10 $\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, onde m é um número inteiro de 0 a 1, e n é um número inteiro maior ou igual a 1; em que o dito solvente opcionalmente ainda compreende um ou mais álcoois de baixo peso molecular ou éteres glicólicos.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1,
15 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito solvente compreende um ou mais solventes de éter glicólico de fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, onde m é um número inteiro de 0 a 1, e n é um número inteiro de 1 a 4.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1,
20 **CARACTERIZADO** pelo fato de que polimerização via radicais livres é iniciada pelo menos por uma das seguintes: (i) decomposição térmica de um ou mais peróxidos ou (ii) a decomposição redox de peróxido de hidrogênio ou hidroperóxido similar com um cocatalisador redox; e em que
25 os ditos peróxidos são opcionalmente selecionados de peróxidos de diacila, peróxido de hidrogênio, hidroperóxidos, dialquilperóxidos e peroxiésteres.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3,
CARACTERIZADO pelo fato de que os ditos peroxiésteres são
30 selecionados a partir de t-butilperoxipivalato; t-

butilperoxi-2-etilexanoato e OO-(t-butil)-O-isopropilmonoperoxycarbonato; t-butilperoctoato e suas combinações.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o polímero é um homopolímero de N-isopropilmetacrilamida, um copolímero de N-isopropilmetacrilamida e cloreto de metacrilamidopropiltrimetilamônio, um copolímero de N-isopropilmetacrilamida e ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, ou um copolímero de N-isopropilmetacrilamida e sal de sódio do ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os ditos álcoois de baixo peso molecular ou éteres glicólicos são selecionados a partir de isopropanol, 1,1,1-tris(hidroximetil)propano, éter metilenoglicoldimetílico, éter dietilenoglicoldimetílico, 2-etoxietanol, éter dietilenoglicolmonometílico e éter etilenoglicolmonobutílico.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito solvente de éter glicólico é éter dietilenoglicolmonoetílico e, opcionalmente, um ou mais solventes selecionados de isopropanol, 2-etoxietanol e 1,1,1-tris(hidroximetil)propano.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o éter dietilenoglicolmonoetílico compreende de 50% a 99% de solvente e solventes adicionais compreendem de 1% a 50% de

solvente.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito polímero tem um peso molecular médio de cerca de 1.000 a 100.000 Dalton.

5 10. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito polímero tem uma distribuição de pesos moleculares com cerca de 60 a 100 por cento na faixa de 1.000 a 20.000 Daltons e de 0 a 25 por cento na faixa de 20.000 a 6.000.000 Daltons.

10 11. Composição inibidora de hidrato, **CARACTERIZADA** por compreender um ou mais polímeros de isopropilmetacrilamida em um solvente compreendendo um ou mais solventes de éter glicólico de fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, onde m é um número inteiro de 0 a 1, e n é um
15 número inteiro ≥ 1 , o um ou mais polímeros de isopropilmetacrilamida sendo um homopolímero de N-isopropilmetacrilamida, um copolímero de N-isopropilmetacrilamida e cloreto de metacrilamidopropiltrimetilamônio, um copolímero de N-
20 isopropilmetacrilamida e ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, ou um copolímero de N-isopropilmetacrilamida e sal de sódio do ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico.