



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



(11) BR 112020003098-8 B1

(22) Data do Depósito: 09/08/2018

(45) Data de Concessão: 26/12/2023

(54) Título: MÉTODO PARA INJETAR UMA COMPOSIÇÃO DE INIBIDOR DE HIDRATO BORÔNICO EM UM POÇO OU UMA TUBULAÇÃO

(51) Int.Cl.: C09K 8/524.

(30) Prioridade Unionista: 14/08/2017 US 62/545,176.

(73) Titular(es): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V..

(72) Inventor(es): ZACHARY MARK AMAN; ERIC FREEMANTLE MAY; MARTIN JOHN FERNIE; GRITIENUS HAANDRIKMAN; SHANE ANDREW MORRISSY; DANIEL LEE CROSBY.

(86) Pedido PCT: PCT US2018046032 de 09/08/2018

(87) Publicação PCT: WO 2019/036278 de 21/02/2019

(85) Data do Início da Fase Nacional: 13/02/2020

(57) Resumo: Um inibidor de hidrato compreendendo um fração de ácido borônico e métodos e composições associados.

“MÉTODO PARA INJETAR UMA COMPOSIÇÃO DE INIBIDOR DE HIDRATO BORÔNICO EM UM POÇO OU UMA TUBULAÇÃO”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente revelação se refere geralmente a inibidores de hidrato anti-aglomerantes. Mais especificamente, em certas modalidades, a presente revelação se refere a inibidores de borônicos hidratados e composições e métodos associados.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Hidrocarbonetos de baixa ebulição, tal como metano, etano, propano, butano e isobutano, estão normalmente presentes em condutos usados para o transporte e processamento de gás natural e óleo bruto. Quando água também estão presentes em tais condutos, a mistura de água/hidrocarboneto, sob condições de baixa temperatura e pressão elevada, é capaz de formar cristais de hidrato de gás. Hidratos de gás são clatratos (compostos de inclusão) nos quais pequenas moléculas de gás são aprisionadas em uma rede ou gaiola consistindo em moléculas de água.

[003] A estrutura de hidratos de gás depende do tipo de gás formando a estrutura: metano e etano podem formar redes cúbicas tendo uma constante de rede de 1,2 nm (normalmente chamada de estrutura I), enquanto propano e butano podem formar redes cúbicas tendo uma constante de rede de 1,73 nm (normalmente chamada de estrutura II). Sabe-se que mesmo a presença de uma pequena quantidade de propano em uma mistura de hidrocarbonetos de baixa ebulição resultará na formação de hidratos de gás na estrutura II, o hidrato de gás predominante encontrado durante a produção de óleo e gás.

[004] Cristais de hidrato de gás são conhecidos por bloquear ou mesmo danificar os condutos submarinos. A fim de lidar com este fenômeno indesejado, uma série de remédios foi proposta no passado, tal como remoção de água livre, manutenção de temperaturas elevadas e/ou pressões reduzidas ou a adição de produtos químicos, tal como depressores de ponto de fusão (anticongelantes). Depressores de ponto de

fusão, exemplos típicos dos quais são metanol e vários glicóis, necessitam frequentemente ser adicionados em quantidades substanciais a fim de serem eficazes. Isto é desvantajoso em relação aos custos dos materiais, suas instalações de armazenamento e sua recuperação.

[005] Outra abordagem para manter os fluidos em condutos escoando é adicionar inibidores de nucleação e/ou crescimento de cristal e/ou compostos capazes de impedir aglomeração de cristais de hidrato nos fluidos. Em comparação com as quantidades de anticongelante necessárias, pequenas quantidades de tais compostos são normalmente eficazes na prevenção do bloqueio de um conduto por hidratos. Os princípios de interferência no crescimento e/ou aglomeração de cristal são conhecidos. Estes compostos são coletivamente conhecidos como inibidores de hidratos de baixa dosagem ou LDHIs.

[006] Inibidores de hidrato são amplamente divididos em inibidores de hidratos cinéticos, comumente abreviados na técnica como KHI's, e antiaglomerantes, comumente abreviados na técnica como AA's. Inibidores de hidratos cinéticos procuram retardar a nucleação e/ou o crescimento de hidratos de gás de uma maneira controlada enquanto os AA's são projetados para criar uma matriz móvel de múltiplas fases contendo partículas de hidrato relativamente pequenas. Inibidores de hidratos antiaglomerado permitem a formação de partículas de hidrato que não aderem ou aglomeram, em parte ou no todo, a si mesmas e/ou outras superfícies sólidas disponíveis.

[007] As Patentes US 8.814.473, 8.778.052, 7.696.393, 5.076.364, 5.879.561, 5.460.728, 5.648.575 e 6.905.605 descrevem vários tipos diferentes de inibidores de hidratos antiaglomerado.

[008] Seria vantajoso desenvolver uma nova classe de inibidores de hidratos antiaglomerado.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[009] A presente revelação se refere geralmente a inibidores de hidrato

antiaglomerado. Mais especificamente, em certas modalidades, a presente divulgação se refere a inibidores de hidratos borônicos e composições e métodos associados.

[010] Em uma modalidade, a presente divulgação fornece um inibidor de hidrato borônico.

[011] Em outra modalidade, a presente divulgação fornece uma composição de inibidor de hidrato compreendendo um inibidor de hidrato borônico e fluido transportador.

[012] Em outra modalidade, a presente divulgação fornece um método compreendendo: fornecer uma composição de inibidor de hidrato compreendendo um inibidor de hidrato borônico e injetar a composição de inibidor de hidrato em um poço ou uma tubulação.

DESCRIÇÃO DETALHADA

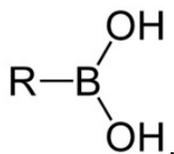
[013] A descrição que segue inclui aparelhos, métodos, técnicas e/ou sequências de instrução exemplares que incorporam técnicas da matéria inventiva. No entanto, entende-se que as modalidades descritas podem ser praticadas sem estes detalhes específicos.

[014] A presente divulgação se refere geralmente a inibidores de hidrato antiaglomerado. Mais especificamente, a presente divulgação se refere a inibidores de hidrato borônico e composições e métodos associados.

[015] Uma vantagem dos inibidores de hidrato borônico aqui divulgados é que eles demonstraram ter interações mínimas com interfaces água-óleo que permitem que eles sejam utilizados sem intensificar a estabilidade de emulsificação. Outra vantagem dos inibidores de hidrato borônico discutidos aqui é que, em certas modalidades, eles mostraram um alto comportamento hidratofílico, o que permite adsorção de hidrato na superfície em concentrações mais baixas que inibidores de hidrato convencionais.

[016] Como aqui utilizado, o termo inibidor de hidrato borônico se refere a um

inibidor de hidrato que compreende uma fração de ácido borônico. O inibidor de hidrato borônico tem preferencialmente a seguinte estrutura química:

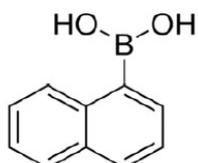


em que R é selecionado do grupo consistindo em uma cadeia de alquil, uma cadeia de alquenil, um grupo areno, uma cadeia de aril, uma cadeia de arilalquil, uma cadeia de arilalquenil, uma cadeia de alquilaril, uma cadeia de alquenilaril, um grupo aromático policíclico, um grupo cíclico, um grupo policíclico, um grupo aromático, uma amina, uma amida, uma sulfonamida, uma fosforamida, um acil, uma imida, uma cadeia etoxilada, uma cadeia propoxilada, um grupo alquilamino e um grupo glicol.

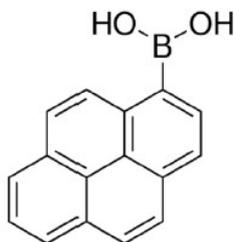
[017] R preferencialmente compreende 1 a 20 átomos de carbono. Mais preferencialmente, R compreende 6 a 10 átomos de carbono. Em modalidades preferidas, R compreende uma cadeia normal, cíclica, policíclica, insaturada ou ramificada. Modalidades de R compreendem uma cadeia tendo átomos não de carbono. Por exemplo, sem limitação, R pode compreender átomos de enxofre, nitrogênio e/ou oxigênio.

[018] Em uma modalidade, R compreende um grupo alquilamino tendo 1 a 20 átomos de carbono. De preferência, o grupo alquilamino tem 5 a 15 átomos de carbono. Mais preferencialmente, R é um grupo decilamino.

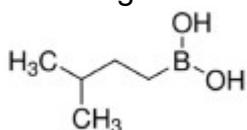
[019] Como um exemplo, o inibidor de hidrato borônico é um composto tendo a seguinte estrutura:



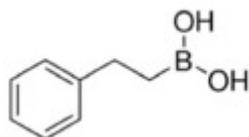
[020] Como outro exemplo, o inibidor de hidrato borônico é um composto tendo a seguinte estrutura:



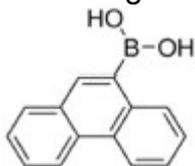
[021] Como um exemplo adicional, o inibidor de hidrato borônico é um composto tendo a seguinte estrutura:



[022] Como ainda outro exemplo, o inibidor de hidrato borônico é um composto tendo a seguinte estrutura:



[023] Como ainda outro exemplo, o inibidor de hidrato borônico é um composto tendo a seguinte estrutura:



[024] Em outra modalidade, o inibidor de hidrato borônico é ácido naftaleno-1-borônico, ácido naftaleno-2-borônico, ácido naftaleno-3-borônico, ou ácido naftaleno-4-borônico.

[025] Em uma modalidade adicional, o inibidor de hidrato borônico é ácido pireno-1-borônico, ácido pireno-2-borônico, ácido pireno-3-borônico ou ácido pireno-4-borônico.

[026] Em ainda outra modalidade, o inibidor de hidrato borônico é ácido metil butil borônico.

[027] Em ainda outra modalidade, o inibidor de hidrato borônico é ácido (2-

feniletil) borônico ou ácido 9-fenantraceniilborônico.

[028] Em uma modalidade preferida, a presente divulgação fornece uma composição de inibidor de hidrato compreendendo um inibidor de hidrato borônico e um fluido transportador.

[029] Nesta modalidade, o inibidor de hidrato borônico é selecionado de um inibidor de hidrato borônico discutido acima. O inibidor de hidrato borônico está preferivelmente presente na composição de inibidor de hidrato em uma quantidade na faixa de 20% em peso a 90% em peso. Mais preferivelmente, o inibidor de hidrato borônico está presente na composição de inibidor de hidrato em uma quantidade na faixa de 50% em peso a 70% em peso.

[030] O fluido transportador pode compreender água, metanol, glicol, éteres de glicol, tolueno, nafta, um terpeno, ou uma combinação dos mesmos. Preferivelmente, o fluido transportador está presente na composição de inibidor de hidrato em uma quantidade na faixa de 10% em peso a 80% em peso. Mais preferivelmente, o fluido transportador está presente na composição de inibidor de hidrato em uma quantidade na faixa de 30% em peso a 50% em peso.

[031] A composição de inibidor de hidrato pode compreender adicionalmente qualquer aditivo descrito nas Patentes US 8.814.473, 8.778.052, 7.696.393, 5.076.364, 5.879.561, 5.460.728, 5.648.575 e 6.905.605. Exemplos de tais aditivos incluem inibidores de corrosão, inibidores de cera, inibidores de asfalto, inibidores de hidrato convencionais e solventes.

[032] Preferivelmente, a composição de inibidor de hidrato pode ter um pH na faixa de 5 a 8. Mais preferencialmente, a composição de inibidor de hidrato tem um pH natural ou um pH quase neutro.

[033] Em outra modalidade, a presente invenção fornece um método compreendendo: fornecer uma composição de inibidor de hidrato compreendendo um inibidor de hidrato borônico e injetar a composição de inibidor de hidrato em um poço ou uma

tubulação.

[034] Nesta modalidade, a composição de inibidor de hidrato é selecionada de uma composição de inibidor de hidrato discutida acima.

[035] O poço ou a tubulação podem ser um poço ou uma tubulação submarina. O poço ou a tubulação contém uma mistura escoável de fluido capaz de formar hidratos de gás quando exposta a certas condições de fluxo. Exemplos de condições de fluxo incluem pressões na faixa de 100 psig a 20.000 psig e temperaturas na faixa de 25°F a 40°F, uma pressão na faixa de 500 psig a 20.000 psig e uma temperatura na faixa de de 25°F a 40°F, e uma pressão na faixa de 500 psig a 20.000 psig e uma temperatura na faixa de 32°F a 35°F.

[036] De preferência, a mistura escoável compreende água, hidrocarboneto líquido e gás. Água pode estar presente na mistura escoável a uma concentração na faixa de 1% em volume a 95% em volume.

[037] Em algumas modalidades, a água também compreende uma salmoura.

[038] Exemplos do hidrocarboneto líquido incluem óleo bruto ou condensado de gás.

[039] O gás é selecionado do grupo consistindo em: metano, etano, etileno, acetileno, propano, propileno, metil acetileno, n-butano, isobutano, 1-butenos, trans-2-butenos, cis- 2-butenos, isobutenos, misturas de butano, isopentano, pentenos, gás natural, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, nitrogênio, hidrogênio, oxigênio, argônio, criptônio, xenônio e qualquer combinação dos mesmos.

[040] As misturas fluíveis podem compreender hidratos de gás.

[041] A composição de inibidor de hidrato é injetada no poço ou na tubulação por qualquer meio convencional. A composição de inibidor de hidrato pode ser injetada no poço ou na tubulação quando o poço ou a tubulação estiver em uma condição fechada. Alternativamente, a composição de inibidor de hidrato pode ser injetada no poço ou na tubulação enquanto o poço ou a tubulação estiver em uma condição de

fluxo.

[042] A a quantidade de composição de inibidor de hidrato injetada no poço ou na tubulação é dependente da composição da mistura escoável. Por exemplo, a quantidade de composição de inibidor de hidrato injetada no poço ou na tubulação pode ser uma quantidade suficiente para formar uma mistura escoável no poço ou na tubulação compreendendo água, hidrocarboneto líquido, gás e inibidor de hidrato com uma concentração de inibidor de hidrato na faixa de 0,1% em peso a 7,5% em peso com base no teor de água da mistura escoável. De preferência, a quantidade de composição de inibidor de hidrato injetada no poço ou na tubulação pode ser uma quantidade suficiente para formar uma mistura escoável no poço ou na tubulação compreendendo água, hidrocarboneto líquido, gás e inibidor de hidrato com uma concentração de inibidor de hidrato na faixa de 1% em peso a 5% em peso com base no teor de água da mistura escoável.

[043] A quantidade de composição de inibidor de hidrato injetada no poço ou na tubulação está preferencialmente em uma quantidade suficiente para impedir a formação de aglomerações de hidratos, uma quantidade suficiente para impedir crescimento de cristal de hidrato e/ou uma quantidade suficiente para dispersar um depósito de hidrato.

[044] O método pode ainda compreender permitir que o inibidor de hidrato borônico evite a formação de uma aglomeração de cristais de hidrato, para evitar a formação de cristais de hidrato e/ou dispersar um depósito de hidrato.

[045] Em uma modalidade preferida, o método compreende ainda recuperar o inibidor de hidrato borônico.

[046] Sem desejar estar limitado à teoria, acredita-se que os inibidores de hidrato borônicos descritos no presente documento funcionem criando partículas de hidrato de gás hidrofóbicas finas (tamanho de milímetro a micron) que não aderem umas às outras ou às superfícies expostas dos condutos. Acredita-se também que os

inibidores de hidrato borônicos descritos no presente documento sejam capazes de se posicionar na ou em estreita proximidade da interface água-hidrocarboneto impedindo, assim, o crescimento de cristal de hidrato. Acredita-se também que os inibidores de hidrato borônico descritos no presente documento evitam crescimento de cristal de hidratado impedindo o acesso de moléculas de água ao cristal de hidrato, tornando a superfície do cristal de hidrato mais hidrofóbica e menos hidrofílica. Acredita-se também que os inibidores de hidratos borônicos descritos no presente documento impactam o crescimento de cristais de hidrato impondo fraqueza estrutural no cristal de hidrato. Também se acredita que os inibidores de hidratos borônicos descritos no presente documento podem preferencialmente concentrar ou dividir na fase de hidrocarboneto de maneira a reduzir a quantidade da molécula em questão dentro de uma fase de água.

[047] Para facilitar um melhor entendimento da presente invenção, os exemplos a seguir de certos aspectos de algumas modalidades são dados. De modo algum os exemplos a seguir devem ser lidos para limitar, ou definir, o escopo da invenção.

EXEMPLOS

Exemplo 1

[048] A capacidade de ácido metil butil borônico impedir a formação de hidrato foi testada por medições de força micromecânica (MMF) e experimentos de autoclave de alta pressão. Nas medições de MMF, a força coesiva entre partículas de hidrato foi medida diretamente em função da concentração de inibidor de hidrato.

[049] O teste mostrou que ácido metil butil borônico era extremamente hidrofílico e foi capaz de reduzir a tensão interfacial hidrato-óleo abaixo do limiar estabelecido para a atual geração de hidrato industrial AA. Também foi demonstrado que o ácido metil butil borônico interagiu fracamente com a interface água-óleo, reduzindo a tensão interfacial água-óleo em apenas 25% na mais alta concentração de surfactante testada. Este resultado sugere que o surfactante de ácido borônico não funcionaria

para intensificar a estabilidade de emulsões água em óleo.

Exemplo 2

[050] A capacidade de ácido pireno-1-borônico e ácido metil butil borônico de funcionar como inibidores de hidrato eficazes foi avaliada em um ambiente de alta pressão, alto cisalhamento. Água, ácido pireno-1-borônico e uma fase de hidrocarboneto líquido foram carregados em uma primeira célula de safira a aproximadamente 20% de carregamento de líquido. Água, ácido metil butil borônico e uma fase de hidrocarboneto líquido foram carregados em uma segunda célula de safira a aproximadamente 20% de carregamento de líquido. Cada uma das células foi, então, carregada com gás metano até uma pressão desejada.

[051] Os fluidos em cada célula foram, então, misturados com um impelidor de geometria de palheta e defletor magneticamente acoplados, onde o torque do motor era monitorado. A temperatura e a pressão do fluido foram medidas durante o teste. Quando dosados em concentrações comparáveis aos antiaglomerados da indústria atuais, tanto o ácido metil butil borônico quanto o ácido pireno-1-borônico produziram sinais de torque a 30% em volume de hidrato que eram comparáveis ou inferiores à geração atual de antiaglomerados da indústria, indicando que estes surfactantes trabalham bem tanto em ambientes quiescentes quanto ambientes de alto cisalhamento.

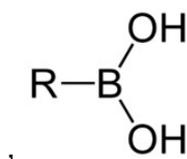
[052] Exemplos plurais podem ser fornecidos para componentes, operações ou estruturas descritas no presente documento como um caso único. Em geral, as estruturas e a funcionalidade apresentadas como componentes separados nas configurações exemplares podem ser implantadas como uma estrutura ou um componente combinados. Similarmente, as estruturas e a funcionalidade apresentadas como um componente único podem ser implantadas como componentes separados. Estas e outras variações, modificações, adições e melhorias podem cair dentro do escopo da matéria inventiva.

REIVINDICAÇÕES

1. Método **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

fornecer uma composição de inibidor de hidrato compreendendo um inibidor de hidrato borônico e um fluido transportador, e

injetar a composição de inibidor de hidrato em um poço ou uma tubulação em uma quantidade suficiente para impedir a formação de aglomerações de hidratos, em que o inibidor de hidrato borônico tem a seguinte estrutura química:



em que R é selecionado do grupo consistindo em uma cadeia de alquil, um grupo areno, uma cadeia de aril, uma cadeia de arilalquil, uma cadeia de alquilaril, um grupo aromático policíclico, um grupo policíclico, e um grupo aromático.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o poço ou a tubulação é um poço ou uma tubulação submarina.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o fluido transportador é selecionado do grupo consistindo em água, metanol, glicol, éteres de glicol, tolueno, nafta, um terpeno, e combinações dos mesmos.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o inibidor de hidrato borônico compreende ácido naftaleno-1-borônico.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o inibidor de hidrato borônico compreende ácido pireno-1-borônico.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o inibidor de hidrato borônico compreende ácido metil butil borônico.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o inibidor de hidrato borônico compreende ácido (2-feniletil) borônico.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o inibidor de hidrato está presente na composição de inibidor de hidrato em uma quantidade na faixa de 20% em peso a 90% em peso.