

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1 Título de la Invención(200 caracteres o espacios máximos)

INHIBIDORES DE HIDRATOS DE GAS

2 Datos del Solicitante

Nombre:	THE LUBRIZOL CORPORATION	Dirección Electrónica:	rubiolaawradicacion@gmail.com
Dirección:	29400 Lakeland Blvd., Wickliffe, Ohio 44092-2298, Estados Unidos de América	Domicilio/País de constitución:	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA - OHIO - WICKLIFFE

Identificación:

☐ CEDULA DE CIUDADANIA
 ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA
☒ EMPRESA EXTRANJERA
 ☐ NIT
☐ PASAPORTE

Número: 132760-

3 Solicitantes

Apellidos - Nombres o Razón Social	Tipo	Identificación
1. THE LUBRIZOL CORPORATION	EE	132760

4 Datos del Inventor

Nombre:	Antonio MASTRANGELO	Dirección Electrónica:	rubiolawradicacion@gmail.com	
Dirección:	P.O. Box 88, Belper Derby DE56 1QN, Reino Unido	Domicilio/País de constitución:	REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA - INGLATERRA - DERBY	
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE ☒ No Aplica Número: -				
5	Inventor(es)			
Apellidos - Nombres		Domicilio		
1.	MASTRANGELO Antonio	REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA		
2.	FIROOZABADI Abbas	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		
3.	SUN Minwei	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		
4.	CHANG Zen-Yu	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		
6	Datos Inventor(es)			
País de Residencia		Departamento/Estado	Ciudad	Dirección
1.	REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA	INGLATERRA	DERBY	P.O. Box 88, Belper Derby DE56 1QN, Reino Unido
2.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	CALIFORNIA	LOS ALTOS	1550 Country Club Dr., Los Altos, California 94024, Estados Unidos de América

3.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	CALIFORNIA	MENLO PARK	308 Waverley St., Apt. 1, Menlo Park, California 94025, Estados Unidos de América
4.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	HOUSTON	Northchase Plaza, 14340 Torrey Chase Blvd., Houston, Texas 77014-1000, Estados Unidos de América
7	Datos del Representante Legal / Apoderado			
Nombre:		HUMBERTO RUBIO CAMACHO	Dirección Electrónica:	rubiolawradicacion@gmail.com
Dirección:		CARRERA 7 No 74-64 OFICINA 506	Domicilio/País de constitución:	COLOMBIA - BOGOTA D.C. - BOGOTA D.C.
Identificación: ☒ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE Número: 17192062-				
Presentación de Poder				
Año de Radicación				
Número de Radicación				
8	Datos Solicitud: PCT / WO			
Número Solicitud:		PCT/US2014/058854	Fecha Solicitud:	02/10/2014
Número Publicacion:		WO 2015/051137	Fecha Publicacion:	09/04/2015
9	Declaraciones de prioridad		☒ SI ☐ NO	
1.	(33) País de origen ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	Codigo del país US	(31) No. Solicitud 61/885,530	(32) Fecha 02/10/2013
10	Reivindicaciones			

	Número reivindicaciones:	18	Pago Reivindicaciones:	Si
11	Reducción de tasas.			
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i> ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.				
☐ Micro, pequeñas y medianas empresas ☐ Universidades públicas o privadas ☐ Entidades sin ánimo de lucro Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos				
12	Documentos Anexos			
☒ Reivindicaciones ☒ Descripción ☐ Dibujos y/o Figuras ☒ Resumen ☐ Certificado Depósito Material Biológico ☐ Uso de Conocimiento tradicional ☐ Listado de secuencias ☐ Artes finales 12 x 12 cm ☒ Poderes, si fuere el caso ☐ Copia de la primera solicitud si se reivindica prioridad ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad ☒ Otros Anexos				

INHIBIDORES DE HIDRATOS DE GAS

La tecnología descrita en el presente documento se refiere a inhibidores de hidratos de gas adecuados para su uso en la prevención, inhibición o modificación de otro modo de hidratos de gas cristalinos en corrientes de hidrocarburos crudos. La tecnología se refiere a aditivos inhibidores de hidratos de gas, formulaciones de aditivos, composiciones que contienen tales aditivos inhibidores de hidratos de gas y formulaciones de aditivos, y a los métodos y procesos de la utilización de tales aditivos inhibidores de hidratos de gas y a formulaciones de aditivos en la prevención, inhibición o modificación de otro modo de la formación de hidratos de gas cristalinos.

Antecedentes de la invención

Los hidrocarburos de bajo peso molecular, tales como metano, etano, propano, n-butano e isobutano se encuentran a menudo en las corrientes de gas natural, y también pueden estar presentes en corrientes de crudo de petróleo. El agua también está muy a menudo presente en estas corrientes, ya que normalmente hay agua en las formaciones portadoras de petróleo. En condiciones de presión elevada y temperatura reducida, incluidas las que se ven a menudo en las formaciones portadoras de petróleo y en los procesos usados para recuperar tales materiales, mezclas de agua y muchos de los hidrocarburos descritos, a veces denominados hidrocarburos inferiores, u otros compuestos formadores de hidratos tienden a formar hidratos de hidrocarburos. Estos hidratos a veces se denominan clatratos. Estos hidratos son generalmente de estructura cristalina, donde el agua ha formado una estructura en forma de jaula alrededor de un hidrocarburo inferior u otra molécula de compuesto formador de hidrato. Por ejemplo, a una presión de aproximadamente 1 MPa, el etano puede formar hidratos de gas con agua a temperaturas por debajo de 4 grados Celsius. A una presión de aproximadamente 3 MPa, puede formar hidratos de gas con agua a temperaturas por debajo de 14 grados Celsius. Las temperaturas y presiones de este tipo se encuentran habitualmente en los ambientes vistos y equipos utilizados donde se producen y transportan gas natural y crudo de petróleo, incluyendo, sin limitaciones, tuberías. Un ejemplo importante serina las tuberías usadas en el lecho marino. Dichas tuberías de crudo de petróleo expuestas a

condiciones sobre el lecho marino que sucumben a la formación de hidratos de gas desencadenaron el accidente de la fuga de petróleo en el Golfo de Méjico.

La formación y la aglomeración de hidratos de gas son motivo de preocupación concreto en las tuberías, ya que pueden contribuir a los bloqueos de las tuberías durante la producción y el transporte de corrientes de gas natural o de crudo de petróleo e incluso causarlos. A medida que los hidratos de gas se forman y se aglomeran en el interior de una tubería o equipos similares, pueden bloquear o dañar la tubería y las válvulas y otros equipos asociados, dando lugar a costosas reparaciones y tiempo de inactividad. Para evitar tal obstrucción, se han utilizado medios físicos, tales como eliminación de agua libre y mantenimiento de temperaturas elevadas y/o de presiones reducidas, pero su implementación pueden ser poco práctica y, de otra manera, no deseable debido a la pérdida de eficiencia y producción. También se han utilizado tratamientos químicos, pero también tienen sus limitaciones. Se requieren inhibidores de hidratos termodinámicos, tales como alcoholes y glicoles de bajo peso molecular, en grandes cantidades, y los intentos de recuperar y reciclar estos inhibidores pueden conducir a otros problemas, tal como la formación de incrustaciones. También se conocen otros grupos de inhibidores de hidratos de dosis bajas. Un grupo de inhibidores de dosis bajas se conocen como inhibidores cinéticos. Los inhibidores cinéticos tienen una limitación importante en relación con las condiciones donde el subenfriamiento es alto. Por ejemplo, cuando la temperatura alcanza más de aproximadamente 12 °F, inferior a la temperatura del punto de burbuja del hidrato de gas, los inhibidores cinéticos de dosis baja pueden no ser eficaces. Otro grupo de inhibidores de dosis baja, denominados antiaglomerados, normalmente requieren más del 50 % de petróleo (en volumen) en el producto que se está recuperando a través de la tubería. Sin embargo, muchos productos que se estén recuperando, tal como gas natural, no contendrán un 50 % de petróleo. Como tales, los antiaglomerantes conocidos no han sido útiles contra la formación de hidratos con muchos productos. Por tanto, existe una necesidad continua de aditivos que permitan la prevención y/o la inhibición de formación y aglomeración de hidratos de gas, con el fin de minimizar los parones no programados, mantenimiento y reparación, y de proporcionar un funcionamiento más seguro de las instalaciones de producción y/o transforme que usan corrientes de gas natural o de crudo de petróleo.

Sumario de la invención

Se ha descubierto que las hidrocarbamilidohidrocarbamilinas son eficaces aditivos antiaglomerados para inhibir la formación de hidratos de gas en las corrientes de hidrocarburos crudos. Asimismo, se ha descubierto que
5 existe una sinergia entre las hidrocarbamilidohidrocarbamilinas, secuestrantes de ácido y compatibilizantes para prevenir la aglomeración de hidratos de gas en las corrientes de hidrocarburos crudos de pozos productores de hidrocarburos crudos, tales como pozos de metano, pozos de gas natural crudo y pozos de crudo de petróleo.

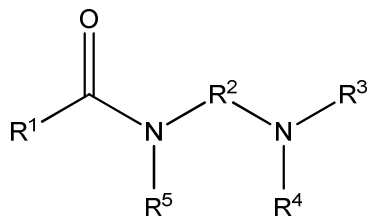
10 De acuerdo con lo anterior, se proporcionan inhibidores de hidratos de gas, composiciones que contienen inhibidores de hidratos de gas y métodos de uso de los inhibidores de hidratos de gas en las corrientes de hidrocarburos crudos.

En una realización se proporciona un inhibidor de hidratos de gas que es
15 un aditivo antiaglomerados que es una hidrocarbamilidohidrocarbamilina. En otra realización, se proporciona un inhibidor de hidrato de gas que es una formulación de aditivos antiaglomerados que comprende al menos una hidrocarbamilidohidrocarbamilina y al menos un componente adicional que es un secuestrante de ácido, un compatibilizador, o una combinación de los
20 mismos.

También se proporciona un inhibidor de hidrato de gas que es un aditivo antiaglomerados que comprende al menos una hidrocarbamilidohidrocarbamilina representada por la siguiente Fórmula I:

25

Fórmula I



donde R¹ es un grupo hidrocarbilo, R² es un grupo hidrocarbilo divalente, R³ y R⁴ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, y R⁵
30 es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo. También se proporciona un inhibidor de hidratos de gas que es una formulación de aditivo

antiaglomerados que incluye al menos un aditivo antiaglomerados de fórmula I y al menos un componente adicional que es 1) un secuestrante de ácido, tal como una amina; un compuesto que contiene oxígeno tal como un óxido, un alcóxido, un hidróxido, un carbonato, un carboxilato, y sales metálicas de cualquiera de los compuestos que contienen oxígeno anteriores; y mezclas de cualquiera de las aminas compuestos que contienen oxígeno anteriores; 2) un compatibilizante representado por un hidrocarbilo de C1 a C12; y 3) combinaciones de los mismos. Se proporciona también adicionalmente un aditivo antiaglomerados donde la hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina incluye dimetilamina de cocamidopropilo o coco, y una formulación de aditivo antiaglomerados donde la hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina incluye dimetilamina de cocamidopropilo y el al menos un componente adicional es un secuestrante de ácido e incluye hidróxido sódico, un compatibilizante de hidrocarbilo que incluye n-octano, o una combinación de los mismos.

También se proporcionan composiciones, tales como las que se encontrarían en corrientes de hidrocarburo bruto de un pozo de metano o un pozo de petróleo, donde la composición está formada por agua, una corriente de hidrocarburo bruto que comprende uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos, donde alguna porción de estos hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos y el agua pueden estar en forma de hidratos de gas, y un inhibidor de hidrato de gas capaz de modificar la formación de hidrato de gas que comprende el aditivo antiaglomerados o la formulación del aditivo antiaglomerado. De un modo similar se proporcionan composiciones, tales como las que se encontrarían en corrientes de hidrocarburo bruto de un pozo de gas natural crudo o un pozo de crudo de petróleo, donde la composición está formada por agua, una corriente de hidrocarburo bruto que comprende dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos, donde alguna porción de estos hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos y el agua pueden estar en forma de hidratos de gas, y un inhibidor de hidrato de gas capaz de modificar la formación de hidrato de gas que comprende los inhibidores de hidrato de gas descritos (es decir, un aditivo antiaglomerados o la formulación del aditivo antiaglomerado).

Se proporciona adicionalmente un método de modificar la formación de hidrato de gas, donde el método implica poner en contacto una corriente de

hidrocarburo crudo, donde la corriente contiene alguna cantidad de agua y uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato, con al menos un inhibidor de hidrato de gas capaz de modificar la formación de hidrato de gas, donde el inhibidor de hidrato de gas incluye el aditivo antiaglomerados descrito o la formulación del aditivo antiaglomerados. También se proporciona un método de modificar la formación de hidrato de gas, donde el método implica poner en contacto una corriente de hidrocarburo crudo, donde la corriente contiene alguna cantidad de agua y dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato, con al menos un inhibidor de hidrato de gas capaz de modificar la formación de hidrato de gas, donde el inhibidor de hidrato de gas incluye el aditivo antiaglomerados descrito o la formulación del aditivo antiaglomerado. Los métodos anteriores se pueden usar en la captura de una corriente de hidrocarburo bruto de un pozo y/o en una línea de flujo portadora de la corriente de hidrocarburo.

También se incluye el uso de los inhibidores de hidrato de gas descritos como aditivos antiaglomerados en una corriente de hidrocarburo bruto o, más específicamente, como aditivos de antiaglomerado de hidratos de gas en un metano bruto, una corriente de gas natural crudo o una corriente de crudo de petróleo.

Descripción detallada de la invención

Varias características y realizaciones preferidas se describirán a continuación a modo de ilustración no limitante.

Se proporcionan inhibidores de hidratos de gas para su uso en la prevención, inhibición o modificación de otro modo de la formación de hidrato de gas cristalino en una corriente de hidrocarburo crudo.

Como se usa en el presente documento, la expresión "corriente de hidrocarburo crudo" se refiere a un producto no refinado de un pozo productor de hidrocarburos naturales, tales como, por ejemplo, un producto de metano, un producto de gas natural, un producto de aceite de crudo de petróleo o cualquier mezcla de los mismos. En una realización, la corriente de hidrocarburo crudo puede comprender, consistir en o consistir esencialmente en metano. En otra realización, la corriente de hidrocarburo crudo puede comprender, consistir en o consistir esencialmente en gas natural. En una realización, la corriente de hidrocarburo crudo puede comprender, consistir en o consistir esencialmente en un condensado. Como se usa en el presente

documento, el término condensado se refiere a una mezcla de baja densidad de líquidos de hidrocarburo que están presentes como componentes gaseosos en un gas natural crudo y que se condensa desde el gas crudo si la temperatura se reduce por debajo de la temperatura del punto de condensación del hidrocarburo del gas crudo. En una realización adicional, la corriente de hidrocarburo crudo puede comprender, consistir en o consistir esencialmente en crudo de petróleo. En otra realización adicional, la corriente de hidrocarburo crudo puede comprender, consistir en o consistir esencialmente en una mezcla de gas natural y crudo de petróleo, o puede comprender, consistir en o consistir esencialmente en una mezcla de metano y crudo de petróleo. La corriente de hidrocarburo crudo puede ser rica en gas, lo que significa que la corriente comprende más hidrocarburos gaseosos que hidrocarburos líquidos, o puede ser rica en aceites, lo que significa que la corriente comprende más hidrocarburos líquidos que hidrocarburos gaseosos. En una realización, la corriente de hidrocarburo crudo puede comprender, consistir en o consistir esencialmente en hidrocarburos gaseosos. En otra realización, la corriente de hidrocarburo crudo puede comprender, consistir en o consistir esencialmente en hidrocarburos líquidos. Estas corrientes de hidrocarburos pueden comprender adicionalmente uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato o, en algunos casos, dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato.

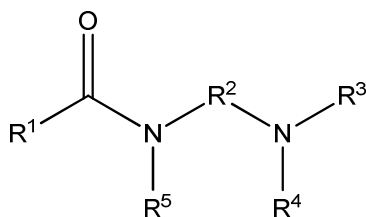
La modificación de la formación de hidrato de gas cristalino puede, por ejemplo, ralentizar, reducir o eliminar la nucleación, el crecimiento y/o la aglomeración de hidratos de gas. Como se usa en el presente documento, la expresión "hidrato de gas" significa un hidrato cristalino de un hidrocarburo inferior u otro compuesto formador de hidrato. La expresión "hidrocarburo inferior" significa cualquiera de metano, etano, propano, cualquier isómero de butano, y cualquier isómero de pentano. Otros compuestos formadores de hidrato pueden incluir, por ejemplo, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y nitrógeno. "Hidratos de gas de tipo I" se refieren a hidratos de gas formados en presencia de un hidrocarburo inferior seleccionado de solo uno de metano o etano. "Hidratos de gas de tipo II" se refiere a hidratos de gas formados en presencia de dos o más hidrocarburos inferiores diferentes u otro compuesto formador de hidrato.

Los inhibidores de hidrato de gas proporcionados en el presente

documento pueden ser un aditivo antiaglomerados que contiene determinadas hidrocarbamilamidohidrocarbamilaminas, o una formulación de aditivo antiaglomerados que es una combinación sinérgica de al menos una hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina y al menos uno de 1) un secuestrante ácido, 5 2) un compatibilizante o 3) combinaciones de 1) y 2).

La hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina, en algunas realizaciones, incluye una alquilamidoalquilamina, por ejemplo una cocamidoalquilamina, o una alquilamidopropilamina. En algunas realizaciones, la hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina incluye una cocamidopropildimetilamina.

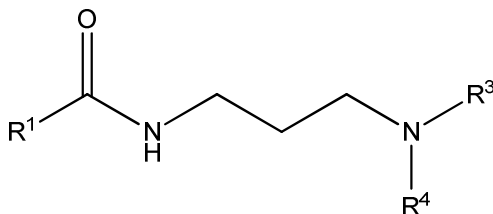
10 En algunas realizaciones, la hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina puede incluir uno o más compuestos representados por la fórmula siguiente:



15 donde R¹ es un grupo hidrocarbilo, R² es un grupo hidrocarbilo divalente, R³ y R⁴ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, y R⁵ es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo. R¹ puede contener de 1 a 23 átomos de carbono, de 5 a 17 átomos de carbono o de 7 a 17, de 9 a 17, de 7 a 15, o incluso de 9 a 13, o incluso aproximadamente 11 átomos de carbono. En
20 algunas realizaciones, R¹ es al menos 50 %, en base molar, C₁₁ (es decir, un grupo hidrocarbilo que contiene 11 átomos de carbono). R² puede contener 1 contener de 1 a 10 átomos de carbono, o de 1 a 4, de 2 a 4, o incluso aproximadamente 3 átomos de carbono. R³ puede ser hidrógeno o puede ser un grupo hidrocarbonado que contiene de 1 a 23 átomos de carbono, o de 1 a
25 18 átomos de carbono, o de 1 a 16, de 1 a 14, de 1 a 12 átomos de carbono, o incluso de aproximadamente 1 a 8 átomos de carbono. R⁴ puede ser hidrógeno o puede ser un grupo hidrocarbonado que contiene de 1 a 23 átomos de carbono, o de 1 a 18 átomos de carbono, o de 1 a 16, de 1 a 14, de 1 a 12 átomos de carbono, o incluso de aproximadamente 1 a 8 átomos de carbono.
30 En algunas realizaciones tanto R³ como R⁴ son grupos alquilo que contienen de 1 a 8 o de 1 a 4 átomos de carbonos, En algunas realizaciones tanto R³

como R⁴ son grupos metilo. R⁵ puede ser hidrógeno o puede ser un grupo hidrocarbonado que contiene de 1 a 23 átomos de carbono, o de 1 a 18 átomos de carbono, o de 1 a 16, de 1 a 14, de 1 a 12 átomos de carbono, o incluso de aproximadamente 1 a 8 átomos de carbono. En algunas realizaciones, R⁵ es hidrógeno. En todavía otras realizaciones tanto R³ como R⁴ son grupos metilo y R⁵ es hidrógeno.

En algunas realizaciones, la hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina puede incluir uno o más compuestos representados por la fórmula siguiente:



donde R¹ es un grupo hidrocarbilo, cada uno de R³ y R⁴ es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo. R¹, R³ y R⁴ pueden estar definidos cada uno como anteriormente.

La hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina puede incluir al menos un 50 %, en base molar, de una o más de las hidrocarbamilamidohidrocarbamilaminas descritas anteriormente, o incluso al menos un 60 %, 70 %, 80 %, o incluso 90 % de una o más de las hidrocarbamilamidohidrocarbamilaminas descritas anteriormente. En algunas realizaciones, en su lugar, estos porcentajes se pueden aplicar como porcentajes en peso.

La hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina puede derivar de un aceite vegetal, tal como, por ejemplo, un aceite de coco, un aceite de palma, un aceite de soja, un aceite de colza, un aceite de girasol, un aceite de cacahuete, un aceite de semilla de algodón, un aceite de oliva, y similares. La hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina también puede ser un derivado de ácido graso de un aceite vegetal. En algunas realizaciones, la hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina se deriva de aceite de coco. En algunas realizaciones, la hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina se deriva de ácidos grasos de aceite de coco. En todavía realizaciones adicionales, la hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina incluye una cocamidopropildimetilamina. La hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina puede incluir al menos 50 % en base molar,

cocamidopropildimetilamina o incluso al menos 60 %, 70 %, 80 %, o incluso 90 % de cocamidopropildimetilamina. En algunas realizaciones, en su lugar, estos porcentajes se pueden aplicar como porcentajes en peso.

En algunas realizaciones, el aditivo antiaglomerados comprende una

5 hidrocarbílamidohidrocarbílamina portada en un disolvente adecuado, tal como, por ejemplo, agua, un alcohol, y glicerina. En algunos casos, la hidrocarbílamidohidrocarbílamina puede incluir un disolvente mayoritario, y, en algunos casos, la hidrocarbílamidohidrocarbílamina puede incluir hasta 50% en peso de un disolvente. Un disolvente puede estar presente con la

10 hidrocarbílamidohidrocarbílamina en peso de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 %, o de 0,1 a aproximadamente 40 % o de 0,5 a aproximadamente 30 %, o incluso de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 25 %. En algunas realizaciones un disolvente puede estar presente en aproximadamente 1,5 a aproximadamente 20 %, o de

15 aproximadamente 2,0 a aproximadamente 15 % o incluso de 2,5 o 5 a aproximadamente 10 %.

En una realización, la hidrocarbílamidohidrocarbílamina incluye cocamidopropildimetilamina y glicerina en una relación en peso de 50/50. En otra realización la hidrocarbílamidohidrocarbílamina incluye una relación en

20 peso de aproximadamente 60/40 o 70/30 o incluso 80/20 de cocamidopropildimetilamina y glicerina. En una realización, la hidrocarbílamidohidrocarbílamina incluye aproximadamente 90 % en peso de cocamidopropildimetilamina y aproximadamente 10 % en peso de glicerina.

Un ejemplo de un aditivo antiaglomerados del inhibidor de hidrato de gas

25 puede contener de 10 a 30 por ciento en peso de las hidrocarbílamidohidrocarbílaminas descritas y de 70 a 90 por ciento en peso de un alcohol tal como metanol. Otro ejemplo de un aditivo antiaglomerados del inhibidor de hidrato de gas puede contener de 10 a 30 por ciento en peso de las hidrocarbílamidohidrocarbílaminas descritas y de 10 a 30 por ciento en peso

30 de un inhibidor cinético polimérico, de 20 a 40 por ciento en peso de agua, y de 20 a 40 por ciento en peso de 2-butoxietanol.

Las formulaciones de aditivos antiaglomerados del inhibidor de los hidratos de gas pueden contener un aditivo antiaglomerados (es decir, una hidrocarbílamidohidrocarbílamina) como se ha descrito anteriormente. La

35 formulación de aditivos antiaglomerados puede contener también un

secuestrante de ácido. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la presencia de un secuestrante de ácido interfiere con cualquier ácido presente en una corriente de hidrocarburo crudo o un ácido formado a partir de la reacción de sulfuro de hidrógeno o dióxido de carbono y el agua presente en la corriente de hidrocarburo bruto, de modo que se evita que el ácido interfiera con el efecto inhibidor de los hidratos de gas de la hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina. Por lo tanto, los secuestrantes de ácido adecuados para el aditivo antiaglomerados pueden ser cualquier compuesto básico capaz de interferir con los tipos específicos de ácidos presentes o formados en una corriente de hidrocarburo crudo en particular, que un experto en la técnica podría determinar fácilmente.

Ejemplos de secuestrantes de ácido útiles en la formulación de aditivos antiaglomerados pueden incluir, por ejemplo, un compuesto básico, tal como, una amina; un compuesto que contiene oxígeno tal como un óxido, un alcóxido, un hidróxido, un carbonato, un carboxilato, y sales metálicas de cualquiera de los compuestos que contienen oxígeno anteriores; y mezclas de cualquiera de las aminas y compuestos que contienen oxígeno anteriores.

Los secuestrantes de ácido de aminas incluyen aminas sustituidas con hidrocarbilo y pueden ser monoaminas, así como poliaminas. El hidrocarbilo en una amina sustituida con hidrocarbilo puede ser de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado, que generalmente contienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono o de 1 a 10 átomos de carbono o de 1 a 4 o 6 u 8 átomos de carbono. Ejemplos de secuestrantes de ácidos de amina pueden incluir, por ejemplo, amoniaco, metilamina, di- y tri-metilamina, propilamina, dimetilaminopropilamina, dietanolamina, dietiletanolamina, dimetiletanolamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, y similares.

Los compuestos que contienen oxígeno, es decir, los óxidos, alcóxidos, hidróxidos, carbonatos, y carboxilatos, pueden estar en forma de una sal metálica. El metal puede ser cualquier metal, pero metales particularmente adecuados pueden ser metales alcalinos del grupo I de la tabla periódica (es decir, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, francio) y metales alcalinotérreos del grupo II de la tabla periódica (es decir, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, radio).

Secuestrantes de ácido de alcóxido adecuados pueden tener un grupo

alquilo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono o de 1 a 10 átomos de carbono o de 1 a 4 o 6 u 8 átomos de carbono y pueden ser de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados. Ejemplos de alcóxidos incluyen metóxidos, etóxidos, isopropóxidos, y terc-butóxidos. Otros alcóxidos de ejemplo pueden incluir metóxido de sodio, etóxido de sodio, propóxido de sodio, butóxido de sodio, pentóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de potasio, propóxido de potasio, butóxido de potasio, pentóxido de potasio, metóxido de magnesio, etóxido de magnesio, propóxido de magnesio, butóxido de magnesio, pentóxido de magnesio, metóxido de calcio, etóxido de calcio, propóxido de calcio, butóxido de calcio y pentóxido de calcio.

Ejemplos de hidróxidos pueden ser hidróxido de sodio, de potasio, de magnesio, de litio y de calcio. Del mismo modo, ejemplos de óxidos pueden incluir óxido de sodio, de potasio, de magnesio y de calcio.

Los secuestrantes de ácido pueden incluirse en las formulaciones de inhibidor de hidrato de gas junto con el aditivo antiaglomerados proporcional al nivel de ácido contenido en la corriente de hidrocarburo crudo. Es decir, se puede añadir una cantidad suficiente del secuestrante de ácido a la formulación del inhibidor de hidrato de gas para alcanzar un pH en la corriente de hidrocarburos brutos de aproximadamente 7 o mayor, o de aproximadamente 8 o más, o de aproximadamente 9 o mayor. En algunas realizaciones, las formulaciones de inhibidor de hidrato de gas pueden contener un aditivo antiaglomerados y de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 % en peso de un secuestrante ácido o de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 % en peso o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 o 4 % en peso. En algunas realizaciones, el secuestrante de ácido puede estar presente en las formulaciones de inhibidor de hidrato de gas de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 % en peso o de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,5 % en peso o de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1,0 % en peso. En algunas realizaciones, el secuestrante de ácido puede estar presente en las formulaciones de inhibidor de hidrato de gas de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 6 % en peso o de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5 % en peso o de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 % en peso.

Los compatibilizantes adecuados para la formulación de aditivos antiaglomerados pueden incluir cualquier compatibilizante capaz de ayudar a la

compatibilidad de la hidrocarbamilidohidrocarbamilamina en una corriente de hidrocarburo crudo, tal como, por ejemplo, una corriente de gas natural o de crudo de petróleo. Los ejemplos de compatibilizantes adecuados útiles en el aditivo antiaglomerados pueden ser, por ejemplo, alquilos de cadena lineal o ramificada de aproximadamente 5 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Tales ejemplos pueden incluir n-octano, hexano, heptano, nonano, decano, y similares.

En una realización, se proporciona una formulación de aditivos antiaglomerados que incluyen cocamidopropildimetilamina, hidróxido sódico y n-octano. En otra realización, se proporciona una formulación de aditivos antiaglomerados que incluyen cocamidopropildimetilamina e hidróxido sódico y en una realización adicional se proporciona una formulación de aditivos antiaglomerados que incluye cocamidopropildimetilamina y n-octano.

En algunas realizaciones, la formulación de aditivos antiaglomerados puede comprender adicionalmente un disolvente adecuado, tal como, por ejemplo, agua, un alcohol, tal como etilenglicol, y glicerina.

Un ejemplo de formulación de aditivos antiaglomerados inhibidor de hidratos de gas puede contener de 10 a 30 por ciento en peso de las hidrocarbamilidohidrocarbamilaminas descritas, de aproximadamente 40 a 60 por ciento en peso del secuestrante de ácido, y de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 por ciento en peso el compatibilizante. Un ejemplo adicional de la formulación de aditivos antiaglomerados del inhibidor de hidratos de gas puede contener de de 10 a 30 por ciento en peso de las hidrocarbamilidohidrocarbamilaminas descritas y de aproximadamente 90 a aproximadamente 70 por ciento en peso de un secuestrante de ácido.

Un ejemplo adicional de la formulación de aditivos antiaglomerados del inhibidor de hidratos de gas puede contener de de 70 a 90 por ciento en peso de las hidrocarbamilidohidrocarbamilaminas descritas y de aproximadamente 30 a aproximadamente 10 por ciento en peso de un secuestrante de ácido.

Un ejemplo adicional de la formulación de aditivos antiaglomerados del inhibidor de hidratos de gas puede contener de de 10 a 30 por ciento en peso de las hidrocarbamilidohidrocarbamilaminas descritas y de aproximadamente 90 a aproximadamente 70 por ciento en peso de un compatibilizante.

Un ejemplo adicional de la formulación de aditivos antiaglomerados del inhibidor de hidratos de gas puede contener de de 70 a 90 por ciento en peso

de las hidrocarbamilidohidrocarbamilaminas descritas y de aproximadamente 30 a aproximadamente 10 por ciento en peso de un compatibilizante.

La formulación de aditivo antiaglomerados se puede diluir en de aproximadamente 70 a aproximadamente 90 por ciento en peso de un alcohol tal como metanol. En otro ejemplo, la formulación de aditivos antiaglomerados se puede diluir en una mezcla de aproximadamente 10 a 30 por ciento en peso de un inhibidor cinético polimérico, de 20 a 40 por ciento en peso de agua, y de 20 a 40 por ciento en peso de 2-butoxietanol.

En la presente tecnología también se incluyen composiciones compuestas por agua, una corriente de hidrocarburo crudo y un inhibidor de hidratos de gas capaz de modificar la formación de hidratos de gas en la corriente de hidrocarburo crudo. Tales composiciones describen lo que uno esperaría encontrar en el interior, por ejemplo, una tubería para corriente de gas natural crudo y/o para corriente de crudo de petróleo y/o en el equipo utilizado para manipular y procesar las corrientes de gas natural crudo y/o las corrientes de crudo de petróleo.

El inhibidor de hidratos de gas en la composición puede comprender, consistir en o consistir esencialmente en un aditivo antiaglomerados descrito anteriormente. El inhibidor de hidratos también puede ser cualquiera de las formulaciones de aditivos antiaglomerados descritos.

En una realización, la composición puede estar compuesta por agua, una corriente de hidrocarburo bruto que contiene dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos, y un inhibidor de hidratos capaz de modificar la formación de hidratos de gas que comprende, consiste en, o consiste esencialmente en un aditivo antiaglomerados descrito anteriormente (es decir, una hidrocarbamilidohidrocarbamilamina). En una realización, la composición puede estar compuesta por agua, una corriente de gas natural crudo que contiene dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos, y un inhibidor de hidratos capaz de modificar la formación de hidratos de gas que comprende, consiste en, o consiste esencialmente en, un aditivo antiaglomerados descrito anteriormente, y en otra realización la composición puede estar compuesta por agua, una corriente de crudo de petróleo que contiene dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos y un inhibidor de hidratos capaz de modificar la formación de hidratos de gas que comprende, consiste en o consiste

esencialmente en un aditivo antiaglomerados descrito anteriormente. En las realizaciones anteriores, los dos o más hidrocarburos inferiores u compuesto formador de hidrato puede incluir cualquier combinación de hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato, tales como, por ejemplo, 5 metano y uno o más de etano, propano, cualquier isómero de butano, cualquier isómero de pentano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, nitrógeno, y combinaciones de los mismos.

En otra realización, la composición puede estar compuesta por agua, una corriente de hidrocarburo bruto que contiene uno o dos o más 10 hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos, y un inhibidor de hidratos capaz de modificar la formación de hidratos de gas que comprende, consiste en, o consiste esencialmente en una formulación de aditivo antiaglomerados descrita anteriormente (es decir, que comprende al menos una hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina y al menos uno de un secuestrante de 15 ácido, un compatibilizante y combinaciones de los mismos). En una realización, la composición puede estar compuesta por agua, una corriente de metano que contiene uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos, y un inhibidor de hidratos capaz de modificar la formación de hidratos de gas que comprende, consiste en, o consiste esencialmente en una 20 formulación de aditivo antiaglomerados descrita anteriormente. En una realización, la composición puede estar compuesta por agua, una corriente de gas natural crudo que contiene uno o dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos, y un inhibidor de hidratos capaz de modificar la formación de hidratos de gas que comprende, consiste en, o consiste esencialmente en, una formulación de aditivo antiaglomerados descrita anteriormente, y en otra realización la composición puede estar compuesta por 25 agua, una corriente de crudo de petróleo que contiene uno o dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos y un inhibidor de hidratos capaz de modificar la formación de hidratos de gas que comprende, consiste en o consiste esencialmente en una formulación de aditivo antiaglomerados descrito anteriormente. En las realizaciones anteriores, el uno o más hidrocarburos inferiores u compuesto formador de hidrato puede incluir cualquier combinación de hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato, tales como, por ejemplo, metano, etano, propano, cualquier isómero 30 de butano, cualquier isómero de pentano, dióxido de carbono, sulfuro de 35

hidrógeno, nitrógeno, y combinaciones de los mismos.

El contenido en agua de tales composiciones puede variar considerablemente. Un beneficio del inhibidor de hidratos de la presente tecnología es que los descritos son antiaglomerados eficaces incluso a contenidos relativamente altos de agua donde otros aditivos ya no son eficaces. Por tanto, los inhibidores de hidratos de gas son antiaglomerados más eficaces que proporcionan un rendimiento en una gama más amplia de composiciones y condiciones de operación, incluyendo aquellas con un alto contenido de agua.

En algunas realizaciones, las composiciones descritas en el presente documento contienen al menos 30 %, en peso, de agua, o incluso al menos 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 % o incluso 90 %, 95 % o incluso 99 % en peso de agua. En algunas realizaciones, la composición puede describirse como que tiene un corte de agua, donde el corte de agua se refiere a la cantidad de fase acuosa presente en relación con los líquidos totales presentes, ignorando cualquier fase gaseosa, y donde el inhibidor de hidratos de gas descrito se considera parte de la fase acuosa. Dichos cortes de agua en las composiciones descritas pueden ser cualquiera de los porcentajes indicados anteriormente, y en algunas realizaciones es de 30 % a aproximadamente 100 % en peso, donde 100% significa que esencialmente no hay fase oleosa presente, que también puede describirse como una situación de gas húmedo (es decir, una tubería para gas que contiene una cierta cantidad de agua, pero sin componente oleoso). El inhibidor de hidratos de gas utilizado en estas composiciones puede ser uno cualquiera o más de los aditivos antiaglomerados o las formulaciones de aditivos antiaglomerados descritos anteriormente.

En algunas realizaciones, las composiciones descritas también contienen una cierta cantidad de hidratos de gas, donde al menos una porción del agua y al menos una porción de los uno o dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato, presente en la corriente de hidrocarburo crudo, están en forma de uno o dos o más hidratos de gas.

Otro aspecto de la presente tecnología se refiere a un método de modificación de la formación de hidratos de gas, donde el método incluye poner en contacto una corriente de hidrocarburo crudo, compuesta en sí misma por agua y uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de

hidrato, con al menos un inhibidor de hidratos de gas capaz de modificar la formación de hidratos de gas. En una realización, el método incluye poner en contacto una corriente de hidrocarburos brutos que comprende agua y uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos con al menos un inhibidor de hidratos de gas descrito anteriormente, tal como un aditivo antiaglomerados o una formulación de aditivo antiaglomerado. En otra realización, el método incluye poner en contacto una corriente de gas natural o una corriente de crudo de petróleo que comprende agua y dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos con al menos un inhibidor de hidratos de gas, tal como un aditivo antiaglomerados o una formulación de aditivo antiaglomerado.

Los métodos anteriores se pueden usar en la captura de una corriente de hidrocarburo bruto de un pozo y/o en una línea de flujo portadora de la corriente de hidrocarburo.

Los inhibidores de hidratos de gas pueden proporcionar protección contra la formación de hidratos de gas por sí solos o en cualquier mezcla deseada entre sí o con otras de dichas formulaciones de aditivo antiaglomerados o aditivos antiaglomerados conocidos en la materia, o con disolventes u otros aditivos incluidos para fines distintos de la inhibición de hidratos de gas.

Se pueden obtener mezclas útiles mediante la mezcla antes de la introducción a los posibles fluidos formadores de hidratos o mediante introducción simultánea o secuencial a los posibles fluidos de formación de hidratos.

Ejemplos no limitantes de otros inhibidores que se pueden utilizar en combinación con la formulación de aditivos antiaglomerados incluyen inhibidores termodinámicos (incluyendo, pero sin limitaciones, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol), inhibidores cinéticos (incluyendo, pero sin limitaciones, homopolímeros o copolímeros de vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, vinilpiridina, vinilformamida, N-vinil-N-metilacetamida, acrilamida, metacrilamida, etacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-butilacrilamida, N-t-butilacrilamida, N-octilacrilamida, N-t-octilacrilamida, N-octadecilacrilamida, N-fenilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-isopropilmetacrilamida, N-dodecilmetacrilamida, 1-vinilimidazol, y 1-vinil-2-

metilvinilimidazol) y antiaglomerados (incluyendo, pero sin limitaciones, sales de tetraalquilamonio, sales de tetraalquifosfonio, sales de tetralquilamonio, sales de tetraalquifosfonio, sales trialquilaciloxialquilamonio, sales de dialquildiaciloxialquilamonio, diaminas alcoxiladas, sales de trialquilalquioxialquilamonio y sales de trialquilalquipoialcoxilalquilamonio).

Inhibidores adicionales que pueden usarse en combinación con la formulación de aditivos antiaglomerados incluyen los descritos en la patente de Estados Unidos 7.452.848.

Los disolventes adecuados para la fabricación de formulaciones que contienen la formulación de aditivos antiaglomerados de hidratos de gas incluyen los inhibidores termodinámicos mencionados anteriormente, así como agua, alcoholes que contienen de 4 a 6 átomos de carbono, glicoles que contienen 4 a 6 átomos de carbono, éteres que contienen de 4 a 10 átomos de carbono, monoalquil éteres de glicoles que contienen de 2 a 6 átomos de carbono, ésteres que contienen de 3 a 10 átomos de carbono, y cetonas que contienen de 3 a 10 átomos de carbono.

El proceso de preparación de los inhibidores puede dar como resultado subproductos, tales como, por ejemplo, glicerina. En una realización, la referencia a los inhibidores de hidratos de gas abarca tales subproductos. En una realización, los inhibidores de hidratos de gas carecen esencialmente de subproductos o incluso carecen de los mismos. Carecen esencialmente significan menos de aproximadamente 5 % en peso o menos de aproximadamente 2,5 % en peso o incluso menos de 1 % en peso o 0,5 % en peso. Carecen esencialmente también puede significar menos de aproximadamente 0,25 % en peso o menos de 0,1 o 0,05 % en peso.

Otros aditivos que pueden mezclarse con la formulación de aditivos antiaglomerados de hidratos de gas incluyen, pero sin limitaciones, inhibidores de la corrosión, inhibidores de cera, inhibidores de incrustaciones, inhibidores de asfaltenos, desemulsionantes, antiespumantes y biocidas. La cantidad de formulación de aditivos antiaglomerados de hidratos de gas en una mezcla de este tipo se puede variar en un intervalo de 1 a 100 por ciento en peso o incluso de 5 a 50 por ciento en peso.

La presencia de uno o más de los inhibidores de hidratos de gas puede dar como resultado una velocidad reducida y/o una cantidad reducida de formación de hidratos. También, o en su lugar, puede dar como resultado una

reducción del tamaño de los cristales de hidrato con respecto a lo que se habría visto en un entorno dado en ausencia de los inhibidores de hidratos de gas. La combinación del inhibidor de hidratos de gas y el secuestrante de ácido también puede dar como resultado una inhibición cinética de la formación de hidratos de gas, o, en otras palabras, reducir la temperatura a la que se forman los hidratos de gas. Los inhibidores de hidratos de gas descritos en el presente documento, cuando se añaden a una corriente o masa estática, de agua y de hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos capaz de formar hidratos de gas, también pueden reducir la tendencia de los hidratos de gas a aglomerarse. Tales capacidades son beneficiosas durante la producción y/o transporte de estos hidrocarburos y, más específicamente, durante la producción y/o transporte de corrientes de gas natural crudo o corrientes de crudo de petróleo. Los métodos para la adición de aditivos más convencionales son bien conocidos en la materia y se divulgan en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos 6.331.508. Los inhibidores de hidratos de gas se pueden utilizar en métodos similares.

Se apreciará que es muy difícil, si no imposible, predecir con antelación las dosis o proporciones de los componentes que serán eficaces en la inhibición de los hidratos de gas en una aplicación dada. Hay una serie de factores complejos interrelacionados que deben tenerse en cuenta, incluyendo, pero sin limitaciones, la salinidad del agua, la composición de la corriente de hidrocarburos, las cantidades relativas de agua y de hidrocarburos, y la temperatura y la presión. Por estas razones, las dosis y las proporciones de los componentes están generalmente optimizadas a través de pruebas de laboratorio y de campo para una aplicación dada, utilizando técnicas bien conocidas por los expertos en la materia.

Los inhibidores de hidratos de gas se pueden añadir a una composición que comprende agua y uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato, a la que se añade el inhibidor de hidratos de gas en una cantidad que es eficaz para reducir o modificar la formación de hidratos de gas en la composición global. Típicamente, tal formación de hidratos se produce a presiones elevadas, generalmente de al menos 0,2 MPa, o incluso de al menos 0,5MPa, e incluso de al menos de 1,0 MPa. Los inhibidores de hidratos de gas se pueden añadir a una composición que contiene un hidrocarburo inferior u otro compuesto formador de hidratos antes de añadir agua, o viceversa, o se

pueden añadir a una composición que ya contiene ambos. La adición puede llevarse a cabo antes de someter la composición a presiones elevadas o a temperaturas reducidas, o después.

Una composición de ejemplo puede contener de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso de las hidrocarbamilamido hidrocarbamilaminas descritas y el resto de agua y la corriente de hidrocarburo crudo y otros aditivos.

Otro ejemplo puede contener de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso de la hidrocarbamilamido hidrocarbamilamina descrita, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso del secuestrante de ácido, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso del compatibilizante y el resto de agua y corriente de hidrocarburo crudo y otros aditivos. En general, en una composición con la formulación de aditivos antiaglomerados como el inhibidor de hidratos de gas, el componente de secuestrante de ácido debe estar presente en una cantidad suficiente para mantener el pH de la composición mayor que aproximadamente 9, o mayor que aproximadamente 10. Esto puede implicar añadir más secuestrante de ácido o añadir una cantidad suficiente de la formulación de aditivos antiaglomerados para proporcionar una cantidad suficiente de secuestrante de ácido para mantener el pH deseado.

Las composiciones que se pueden tratar de acuerdo con la presente tecnología incluyen fluidos que comprenden agua y moléculas de hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato, donde el agua y las moléculas de hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos juntos pueden formar hidratos de clatrato. Las mezclas de fluidos pueden comprender cualquiera o todos de una fase orgánica o de agua gaseosa, una fase líquida acuosa, y una fase líquida orgánica, en cualquier proporción. Los fluidos pueden contener también especies ácidas, tales como dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y combinaciones de los mismos. Los fluidos típicos que se van a tratar incluyen corrientes de crudo de petróleo o de gas natural crudo, por ejemplo las que proceden de un pozo de petróleo o de gas, particularmente un pozo de petróleo o gas submarino donde las altas presiones y las bajas temperaturas pueden conducir a la formación de hidratos de gas.

Los inhibidores de hidratos de gas se pueden añadir a la mezcla de

fluidos de varias maneras, siendo el único requisito que el inhibidor de hidratos de gas seleccionado se incorpore suficientemente en la mezcla de fluido para controlar la formación de hidratos. Por ejemplo, el inhibidor de hidratos de gas seleccionado puede mezclarse en el sistema de fluido, tal como en una corriente de fluido en movimiento. Por lo tanto, el inhibidor de hidratos de gas se puede inyectar en una ubicación de perforación en un pozo de producción para controlar la formación de hidratos en los fluidos que se están produciendo a través del pozo. Del mismo modo, el inhibidor de hidratos de gas se puede inyectar en la corriente del fluido producido en una ubicación en el nacimiento, o incluso en la tubería que se extiende a través de un tubo ascendente, a través del cual los fluidos producidos se transportan en operaciones productoras en alta mar desde el fondo del océano a la instalación productora en alta mar situada en o por encima de la superficie del agua. Adicionalmente, el inhibidor de hidratos de gas se puede inyectar en una mezcla de fluidos antes de transportar la mezcla, por ejemplo, a través de una tubería submarina desde una ubicación productora en alta mar a una instalación de procesamiento y/o almacenamiento en alta mar.

La incorporación o mezcla del inhibidor de hidratos de gas en la mezcla de fluidos se puede facilitar por medios mecánicos bien conocidos en la materia, incluyendo, por ejemplo, el uso de un mezclador estático en línea en una tubería. No obstante, en la mayoría de las aplicaciones de transporte por tuberías se producen mezcla y contacto suficiente debido a la naturaleza turbulenta del flujo del fluido y no se necesitan recursos para la mezcla mecánica.

Los inhibidores de hidratos de gas pueden proporcionar un rendimiento muy bueno como antiaglomerado de hidratos de gas, especialmente en composiciones de alto contenido de agua. A menudo, los aditivos convencionales son menos eficaces en las composiciones de mayor contenido de agua, y pueden no proporcionar ningún rendimiento en absoluto, por ejemplo, en las corrientes de gas natural crudo y/o las corrientes de crudo de petróleo que contienen más de 20 o 30 o incluso 40 por ciento en peso de agua. Por el contrario, los inhibidores de hidratos de gas pueden proporcionar buen rendimiento incluso a altos contenidos de agua, por ejemplo, en corrientes de gas natural crudo y/o corrientes de crudo de petróleo que contienen más de 20, 30, 40, 50, 60, 70, o incluso 80 por ciento en peso agua.

Los inhibidores de hidratos de gas también pueden proporcionar un buen rendimiento en corrientes de gas natural crudo y/o corrientes de crudo de petróleo que contienen más de 25, 45, 55, 65, o incluso 75 por ciento en peso de agua.

- 5 El agua empleada puede estar en forma de una salmuera, que contiene una cantidad de una sal. Ejemplos de sales pueden ser cloruro de sodio, cloruro de potasio, y cloruro de magnesio. El contenido de sal de cualquiera de tal salmuera puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 % en peso, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 % en peso, o incluso
10 de 1 a aproximadamente 1,5 o 2,5 % en peso.

- Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en su sentido ordinario, que es bien conocido por los expertos en la técnica. Específicamente, se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono directamente unido al resto de la molécula y
15 que tiene carácter predominantemente hidrocarburo. Ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen: sustituyentes hidrocarburo, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alquenilo), sustituyentes alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalquenilo) y sustituyentes aromáticos sustituidos alifáticos y alicíclicos, así como sustituyentes cíclicos donde el anillo se
20 completa a través de otra porción de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes forman juntos un anillo); sustituyentes de hidrocarburo sustituido, es decir sustituyentes que contienen grupos que no son hidrocarburos que, en el contexto de esta invención, no alteran la naturaleza predominantemente de hidrocarburo del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y flúor),
25 hidroxí, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso y sulfoxi); heterosustituyentes, es decir, sustituyentes que, aunque tienen un carácter predominantemente hidrocarburo, en el contexto de esta invención, contienen algo distinto a carbono en un anillo o cadena compuesta por lo demás por átomos de carbono. Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno, nitrógeno, y
30 abarcan sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. En general, no más de dos, en algunas realizaciones no más de un, sustituyentes no hidrocarburo estarán presentes por cada diez átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo; normalmente no habrá sustituyentes no hidrocarbonados en el grupo hidrocarbilo. Tal como se utiliza en el presente documento, el término
35 "grupo hidrocarbonilo" o "sustituyente hidrocarbonilo" significa un grupo

hidrocarbilo que contiene un grupo carbonilo.

Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar entre sí durante su uso, de manera que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los añadidos inicialmente. Los productos formados de este modo, incluyendo los productos formados al emplear la composición de la presente invención en su uso previsto, pueden no ser susceptibles de describir fácilmente. Sin embargo, todas las modificaciones y productos de reacción se incluyen dentro del alcance de la presente invención; la presente invención abarca la composición preparada mezclando los componentes descritos anteriormente.

Ejemplos

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los ejemplos siguientes. Aunque los ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, no se pretende que limiten la misma.

Ejemplo 1- Inhibición del hidrato del gas metano en mezclas de aceite/agua con un aditivo antiaglomerado

Los experimentos se realizaron usando un aparato de celda de zafiro con balanceo. Cada celda tiene un volumen de 20 ml, equipada con una bola de acero inoxidable para facilitar la agitación. Las celdas se cargan con 10 ml de muestras líquidas. La fase acuosa es agua destilada (DI) o salmuera (agua + NaCl). El baño de agua se llena antes de que las celdas se presuricen con un gas de ensayo (ya sea metano o una mezcla de gas natural) a la presión deseada. La frecuencia de balanceo se establece en 15 veces/minuto. La temperatura del baño, la presión y el tiempo de movimiento de la bola durante el balanceo se registran. Después de cargar las celdas con una muestra de ensayo, se balancean a aproximadamente 20 °C durante aproximadamente media hora para alcanzar el equilibrio, que se establece como condición inicial del ensayo de la celda cerrada a. A continuación, el baño de agua se enfría desde la temperatura inicial de 2 °C a diferentes velocidades que varían entre - 2 °C/h a -10 °C/h, mientras las celdas se balancean. Después se mantienen a 2 °C durante un período de tiempo que permite que los hidratos de gas se desarrollen por completo antes de que la temperatura suba de nuevo a la temperatura inicial. Los cambios de presión bruscos indican formación/disociación de hidratos. Un tiempo de funcionamiento de la bola largo implica una alta viscosidad en la celda. La bola de acero deja de correr

cuando se produce la obstrucción con el hidrato. La eficacia se evalúa mediante observaciones visuales y el tiempo de carrera de la bola.

La tabla 1 más adelante compara el uso de un inhibidor de hidratos de gas que comprende 90 % en peso de cocamidopropildimetilamina en 10 % en peso de glicerina como único inhibidor de hidratos de gas entre n-octano como aceite de ensayo y una mezcla de crudo de petróleo. La tabla muestra la cantidad de inhibidor de hidratos de gas eficaz para inhibir la obstrucción debido a la formación de hidratos de gas en las corrientes de ensayo de n-octano o cortes de agua variables. El gas metano se usó como el hidrato formador de hidrocarburo inferior. La cantidad eficaz del inhibidor del hidrato de gas se indica en base a la cantidad de agua presente.

Tabla 1

Corte de agua	Agua corriente con dosis de AA (% en peso) eficaz		Dosis de AA eficaz (% en peso) 4 (% en peso de NaCl salmuera	
	n-octano	crudo	n-octano	crudo
30 %	0,2	0,2	0,4	0,4
50 %	0,2	0,75	0,4	0,5
60 %	0,2	0,75	0,4	0,5
80 %	0,2	0,2	0,3	0,2
100 %	0,2		0,2	

Los datos muestran que el inhibidor de hidratos de gas era eficaz a dosis bajas, con las dosis más bajas en el aceite de ensayo de n-octano.

Ejemplo 2- Inhibición del hidrato del gas natural en cortes de agua variables con un aditivo antiaglomerado

El ejemplo 2 se realizó con un aparato de celdas de zafiro con balanceo como en el Ejemplo 1. Sin embargo, los ensayos se realizaron a presión constante de 100 bares mediante la adición continua de gas a la celda durante todo el ensayo para sustituir los gases eliminados para la formación de hidratos. Adicionalmente, el perfil de temperatura se fijó para enfriar desde 20 °C a 4 °C (a aproximadamente 4 °C/h para el crudo de petróleo y 8 °C/h para el condensado), y después mantener durante 24 horas, con un periodo de balanceo de 16 horas, un cierre durante 6 horas, y un reinicio durante 2 horas.

Se analizó una mezcla de 90 % en peso de cocamidopropildimetilamina

- en 10 % en peso de glicerina (AA) junto con un secuestrante de ácido (es decir, hidróxido de sodio o de litio) para determinar la inhibición de los hidratos de gas en una mezcla de gas del mar del norte (véase la tabla 4) y una corriente que contiene de 30 a 80 % en peso de cortes de agua (agua DI o salmuera NaCl), y
- 5 un petróleo bruto o un condensado que contiene hexano, benceno, etilbenceno, xileno y tolueno). Los resultados para el crudo se muestran en la tabla 2 y los resultados para el condensado se muestran en la tabla 3.

Tabla 2 – Crudo de petróleo

Artículo	% en peso de NaOH	% en peso de AA	MI de agua	ml de crudo	% e peso de NaCl	% de Corte de de agua	Eficacia
1	1	0,5	3	7	0	30	No
2	2	0,5	3	7	0	30	No
3	3	0,5	3	7	0	30	No
4	4	0,5	3	7	0	30	Sí
5	3	0,8	3	7	0	30	No
6	4	0,8	3	7	0	30	Sí
7	0	0,5	3	7	4	30	No
8	4	0,5	3	7	4	30	Sí
9	2	0,5	3	0,75	0	80	No
10	4	0,5	3	0,75	0	80	Sí
11	6	0,5	3	0,75	0	80	Sí
12	4	1,0	3	0,75	0	80	Sí
13	4	0,2	3	0,15	0	95	No
14	4	0,5	3	0,15	0	95	Sí
15	4	1,0	3	0,15	0	95	Sí

10

Tabla 3 – Condensado

Artículo	% en peso de LiOH	% en peso de NaOH	% en peso de AA	ml de agua	ml de condensado	% en peso de NaCl	% de Corte de de agua	Eficacia
16		2	0,5	3	7	4	30	Sí

Artículo	% en peso de LiOH	% en peso de NaOH	% en peso de AA	ml de agua	ml de condensado	% en peso de NaCl	% de Corte de de agua	Eficacia
17		4	0,5	3	7	4	30	No*
18		4	0,5	3	0,75	4	80	Sí
19	2		0,5	3	0,75	4	80	No
20	2,5		0,5	3	0,75	4	80	Sí
21	2		0,5	1,5	3,5	4	30	No
22	4		0,5	1,5	3,5	4	30	Sí
23	1,5		0,5	4	1	4	80	No
24	2		0,5	4	1	4	80	Sí
25	2		0,5	4	1	0	80	No
26	2,5		0,5	4	1	0	80	No
27	3		0,5	4	1	0	80	Sí
28	2		0,5	4	1	2	80	No
29	2,5		0,5	4	1	2	80	Sí
30	2		0,5	4	1	8	80	Sí
31	0,5		0,2	8	2	4	80	No
32	1		0,2	8	2	4	80	Sí
33	2,5		0,5	1	1	4	50	No
34	2,5		0,5	1,6	0,4	4	80	No
35	4		0,5	1,6	0,4	4	80	No
36	5		0,5	1,6	0,4	4	80	Sí
37	5		0,5	1	1	4	50	No
38	7		0,5	1	1	4	50	No
39	6		1	1	1	4	50	Sí

*Hubo un efecto de inhibición de la cinética donde se produjo una rápida formación de hidratos aproximadamente 4 horas después de alcanzar la temperatura de 4 °C, mientras que la formación de hidratos se produjo a aproximadamente 18 °C y 100 bares en el control.

5

Ejemplo 3- Inhibición del hidrato del gas natural en cortes de agua variables con un aditivo antiaglomerado

El ejemplo 3 se realizó usando un aparato de celda de zafiro con

- balanceo similar el del ejemplo 1. No obstante, se usó una barra de agitación magnética para ayudar a agitar, en lugar de una bola de acero inoxidable. Asimismo, los ensayos se realizaron a presión constante añadiendo continuamente gas a la celda durante el ensayo para sustituir los gases eliminados para la formación de hidratos, o a un volumen constante como se describe en el ejemplo 1. Adicionalmente, el perfil de temperatura se fijó para enfriar desde 20 °C a 4 °C a aproximadamente 4 °C/h, y después mantener durante 24 horas, con un periodo de balanceo de 16 horas, un cierre durante 6 horas y un reinicio durante 2 horas.
- Se analizó una mezcla de 90 % en peso de cocamidopropildimetilamina en 10 % en peso de glicerina (AA) para determinar la inhibición de los hidratos de gas en dos mezclas diferentes de hidrocarburo inferior formador de hidratos u otro compuesto formador de hidratos, indicado en la tabla 4.

Tabla 4

Mezcla de gases del Golfo de Méjico (GMJ)	Mezcla de gases del mar del norte (MN)
Nitrógeno 0,39 %	Nitrógeno 1,75 %
Metano 87,26 %	Metano 79,29 %
Etano 7,57 %	Etano 10,84 %
Propano 3,10 %	Propano 4,63 %
n-Butano 0,79 %	n-Butano 1,12 %
Isobutano 0,49 %	Isobutano 0,62 %
Dióxido de carbono 0	Dióxido de carbono 1,36 %
Isopentano 0,20 %	Isopentano 0,20 %
n-pentano 0,20 %	n-pentano 0,19 %

- En un primer ensayo se usó un 0,5 % del AA en una corriente que contenía 30 % en peso de cortes de agua (agua DI y hexano como modelo de crudo de petróleo) a una presión constante de 45 bares con la mezcla del gas del GMJ y a aproximadamente 11 °C de subenfriamiento. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5

AA (% en peso)	Mezcla de gases	Cortes de agua (% en p)	Presión (bares)	¿Subenfriamiento? (°C)	Resultado
0,5	GMJ	30*	45	11	Pasa
0,5	GMJ	60*	45	11	Pasa
2	MN	30**	100	17	No pasa
2	MN	30**	80	15	No pasa
2	MN	30**	50	12	Pasa
2	MN	100***	60	14	No pasa

*Agua DI y hexano como modelo de petróleo bruto

**Salmuera 3,5 % de NaCl y crudo de petróleo

***Agua DI, sin petróleo

5

Los resultados muestran que la cocamidopropildimetilamina se puede emplear como un inhibidor de hidratos de gas de las corrientes que contienen dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidratos.

Ejemplo 4- Inhibición del hidrato del gas natural en 100 % de corte de agua con una formulación de aditivo antiaglomerado

10

Se realizaron más ensayos para una mezcla de gas natural como los hidrocarburos inferiores formadores de hidratos de gas en 100 % de cortes de agua, conforme al procedimiento del ejemplo 1. La mezcla de gas natural tenía la composición que se muestra en la tabla 6.

15

Tabla 6

Componente	Metano	Etano	Propano	Butano	Isobutano	Nitrógeno	Dióxido de carbono
%	80,67	10,20	4,90	0,753	1,53	0,103	1,83

20

La tabla 7 a continuación compara el uso de un inhibidor de hidratos de gas que comprende 90 % en peso de cocamidopropildimetilamina en 10 % en peso de glicerina junto con hidróxido sódico como base, n-octano como compatibilizante o una combinación de los dos. La tabla muestra la cantidad de inhibidor de hidratos de gas eficaz para inhibir la obstrucción debido a la

formación de hidratos de gas en la corriente de ensayo de gas natural/agua. La cantidad eficaz del inhibidor del hidrato de gas se indica en base a la cantidad de agua presente.

5

Tabla 7

Artículo	% en peso de NaOH	% en peso de AA	% en vol de n-octano	Presión en bares	pH (antes)	pH (después)	Velocidad de enfriamiento °C/h	Eficacia
40	0,4	0	0	60	12,9	10,4		No
41	0	0,2	0	37	10,6	7,1		No
42	0,4	0,2	0	60	12,6	10,1	2	Sí
43	0,4	0,2	0,2	60	12,6	10,0	10	Sí
44	0,4	0,2	0	80	12,6	9,3	2	Sí
45	0,4	0,2	0	80	—	—	10	No
46	0,4	0,2	0,2	80	12,6	9,3	10	Sí
47	0,4	0,3	0,4	100	12,7	8,9		No
48	0,6	0,3	0,4	100	13,0	9,7	10	Sí
49	0,6	0,6	0,4	100	13,1	9,9	10	Sí

Los datos muestran que una combinación de una hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina con un compuesto básico, un compatibilizante o ambos proporciona una formulación de aditivo antiaglomerados eficaz para la inhibición de hidratos de gas. Los resultados también muestran que la formulación funciona cuando el pH del sistema se mantiene por encima de aproximadamente 9.

Ejemplo 5- Inhibición del hidrato del gas natural en 100 % de cortes de agua con una formulación de aditivo antiaglomerado

Los experimentos se realizaron como en el ejemplo 3 con un inhibidor de hidratos de gas que comprende 90 % en peso de cocamidopropildimetilamina en 10 % en peso de glicerina junto con hidróxido sódico como base, n-octano como compatibilizante o una combinación de los dos. Los resultados se proporcionan en la tabla 8.

Tabla 8

Artículo	AA % en peso	% en peso de compatibilizante	% en peso de NaOH	Mezcla de gases	Cortes de agua (% p)	Presión (bares)	¿Subenfriamiento? (°C)	Resultado
50	0,5	0,5	0	MN	100***	60	14	Pasa
51	0,5	0	0,5	MN	100***	60	14	Pasa
52	0,5	0,5	0,5	MN	100***	60	14	Pasa

***Agua DI, sin petróleo

Los datos muestran que una combinación de 90 % en peso de cocamidopropildimetilamina en 10 % de glicerina junto con hidróxido sódico como base, n-octano como compatibilizante o una combinación de ambos proporciona una formulación sinérgica para inhibir los hidratos de gas. Los resultados también muestran que la formulación funciona cuando el pH del sistema se mantiene por encima de aproximadamente 9.

Ejemplo 6- Inhibición cinética en 100 % de cortes de agua con una formulación de aditivo antiaglomerado

Los experimentos se realizaron como en el ejemplo 3, excepto con una velocidad de enfriamiento de 4 °C/h, con un inhibidor de hidratos de gas que comprende 90 % en peso de cocamidopropildimetilamina en 10 % en peso de glicerina junto con hidróxido sódico como base y n-octano como compatibilizante. Los resultados se proporcionan en la Tabla 9.

Artículo	% en peso de NaOH	% en peso de AA	ml de agua	ml de n- octano	% e peso de NaCl	Eficacia	Temperatura de formación de hidratos	
							Sin aditivo*	Con aditivo
53	2	0,5	5	0,05	0	Sí	21 °C a 92 bares	12 °C
54	4	0,5	2	0,1	0	Sí	17 °C a 65 bares	8 °C

*Calculado a partir de la temperatura y la presión de disociación

Cada una de los documentos a los que se ha hecho referencia anteriormente se incorpora en el presente documento por referencia. Excepto en los ejemplos, o que se indique lo contrario de forma explícita, se ha de entender que todas las cantidades numéricas en esta descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono, y similares, están modificadas por la palabra "aproximadamente". Excepto cuando se indique lo contrario, todas las cantidades numéricas en la descripción que especifican cantidades o proporciones de materiales son en base al peso. A menos que se indique lo contrario, cada agente químico o composición a la que se hace referencia en el presente documento se interpretará como material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales de este tipo que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial. No obstante, la cantidad de cada componente químico se presenta exclusivo de cualquier disolvente o aceite diluyente, que habitualmente puede estar presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. Debe entenderse que la cantidad superior e inferior, el intervalo y los límites de la relación establecidos en el presente documento pueden combinarse independientemente. Del mismo modo, los intervalos y las cantidades para cada elemento de la invención se pueden utilizar junto con los intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos.

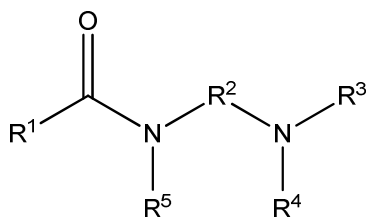
Como se usa en el presente documento, el término de transición "que comprende", que es sinónimo de "que incluye", "que contiene" o "caracterizado por" e incluye o es abierto y no excluye elementos adicionales no citados o etapas de métodos no citadas. Sin embargo, en cada cita de "que comprende" en el presente documento, se pretende que el término también abarque, como realizaciones alternativas, las frases "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", donde "que consiste en" excluye cualquier elemento o etapa no especificada y "consiste esencialmente en" permite la inclusión de elementos o etapas adicionales no citados que no afectan materialmente a las características esenciales o básicas y nuevas de la composición o método en consideración.

Aunque ciertas realizaciones y detalles representativos se han mostrado con el propósito de ilustrar la presente invención, será evidente para los expertos en esta técnica que se pueden hacer varios cambios y modificaciones

en la misma sin apartarse del alcance de la presente invención. A este respecto, el alcance de la invención tiene que estar limitada únicamente por las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

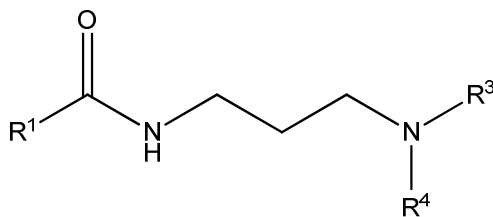
1. Una formulación de aditivo antiaglomerados que comprende
- 5 I) una hidrocarbilamidohidrocarbilamina, y
- II) al menos uno de
- a) un secuestrante de ácido,
- b) un compatibilizante, y
- c) una combinación de a) y b).
- 10 2. La formulación de aditivos antiaglomerados de la reivindicación 1, donde la hidrocarbilamidohidrocarbilamina está representada por la siguiente fórmula:



donde:

- 15 R¹ es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 23 átomos de carbono;
- R² es un grupo hidrocarbilo divalente que contiene de 1 a 10 átomos de carbono;
- cada R³ y R⁴ es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de 1 a 23 átomos de carbono; y
- 20 R⁵ es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo.

3. La formulación de aditivos antiaglomerados de la reivindicación 2, donde la hidrocarbilamidohidrocarbilamina está representada por la siguiente fórmula:



25

donde:

- R¹ es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 23 átomos de carbono;
- cada R³ y R⁴ es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo

de 1 a 23 átomos de carbono.

4. La formulación de aditivos antiaglomerados de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina se
5 deriva de un aceite vegetal o un derivado de ácido graso del mismo.

5. El aditivo antiaglomerados de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina comprende cocamidopropildimetilamina.
10

6. El aditivo antiaglomerados de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el secuestrante de ácido es un compuesto básico seleccionado de al menos uno de una amina; un óxido, un alcóxido, un hidróxido, un carbonato, un carboxilato, o una sal metálica de cualquiera de los
15 anteriores; y mezclas de cualquiera de los anteriores.

7. El aditivo antiaglomerados de la reivindicación 6, donde la sal metálica del óxido, alcóxido, hidróxido, carbonato y carboxilato es una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalinotérreo.
20

8. El aditivo antiaglomerados de la reivindicación 7, donde el secuestrante de ácido es un óxido, hidróxido, alcóxido, o mezclas de dos o más de los mismos.

9. El aditivo antiaglomerados de la reivindicación 8, donde el secuestrante de ácido es al menos uno de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio e hidróxido de litio.
25

10. El aditivo antiaglomerados de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compatibilizante es un alquilo de cadena lineal o
30 ramificada de 5 a aproximadamente 12 átomos de carbono.

11. El aditivo antiaglomerados de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compatibilizante es n-octano.
35

12. Una composición que comprende agua, una corriente de hidrocarburo crudo que comprende uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato y un aditivo capaz de modificar la formación de hidratos de gas que comprende el aditivo antiaglomerados de cualquier reivindicación anterior.
13. La composición de acuerdo con la reivindicación 12, donde al menos una parte del agua y al menos una parte del uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato está en forma de uno o más hidratos de gas.
14. La composición de la reivindicación 12, donde la corriente de hidrocarburo crudo es una corriente de un pozo de metano, un pozo de gas natural o un pozo de petróleo.
15. La composición de acuerdo con la reivindicación 12, donde la corriente de hidrocarburo crudo comprende uno o más de otros compuestos formadores de hidratos que comprenden dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, o una combinación de los mismos.
16. Un método de modificación de la formación de hidratos de gas, comprendiendo el método poner en contacto una corriente de hidrocarburo crudo que comprende agua y uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato con al menos un aditivo antiaglomerados de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
17. El método de la reivindicación 16, donde la corriente de hidrocarburo crudo es una corriente de un pozo de metano, un pozo de gas natural o un pozo de petróleo.
18. Una composición que comprende agua, una corriente de gas natural crudo o corriente de crudo de petróleo, que comprende dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato, y un aditivo capaz de modificar la formación de hidratos de gas que comprende una hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina.

19. Un método de modificación de la formación de hidratos de gas, comprendiendo el método poner en contacto una corriente de gas natural crudo o corriente de crudo de petróleo, que comprende agua y dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato con al menos una hidrocarbilamidohidrocarbilamina.
- 5

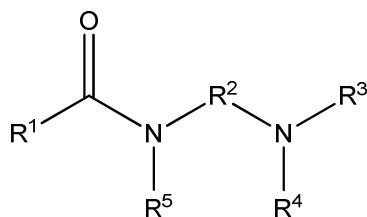
RESUMEN

INHIBIDORES DE HIDRATOS DE GAS

- 5 La tecnología descrita en el presente documento se refiere a inhibidores de hidratos de gas adecuados para su uso en la prevención, inhibición o modificación de otro modo de hidratos de gas cristalinos en corrientes de hidrocarburos crudos. La tecnología se refiere a aditivos inhibidores de hidratos de gas, formulaciones de aditivos, composiciones que contienen tales aditivos
- 10 inhibidores de hidratos de gas y formulaciones de aditivos, y a los métodos y procesos de la utilización de tales aditivos inhibidores de hidratos de gas y a formulaciones de aditivos en la prevención, inhibición o modificación de otro modo de la formación de hidratos de gas cristalinos.

REIVINDICACIONES

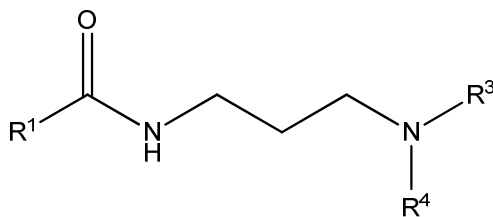
1. Una formulación de aditivo antiaglomerados que comprende
- 5 I) una hidrocarbilamidohidrocarbilamina, y
- II) al menos uno de
- a) un secuestrante de ácido,
- b) un compatibilizante, y
- c) una combinación de a) y b).
- 10 2. La formulación de aditivos antiaglomerados de la reivindicación 1, donde la hidrocarbilamidohidrocarbilamina está representada por la siguiente fórmula:



donde:

- 15 R¹ es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 23 átomos de carbono;
- R² es un grupo hidrocarbilo divalente que contiene de 1 a 10 átomos de carbono;
- cada R³ y R⁴ es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de 1 a 23 átomos de carbono; y
- 20 R⁵ es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo.

3. La formulación de aditivos antiaglomerados de la reivindicación 2, donde la hidrocarbilamidohidrocarbilamina está representada por la siguiente fórmula:



25

donde:

- R¹ es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 23 átomos de carbono;
- cada R³ y R⁴ es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo

de 1 a 23 átomos de carbono.

4. La formulación de aditivos antiaglomerados de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina se
5 deriva de un aceite vegetal o un derivado de ácido graso del mismo.

5. El aditivo antiaglomerados de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina comprende cocamidopropildimetilamina.
10

6. El aditivo antiaglomerados de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el secuestrante de ácido es un compuesto básico seleccionado de al menos uno de una amina; un óxido, un alcóxido, un hidróxido, un carbonato, un carboxilato, o una sal metálica de cualquiera de los
15 anteriores; y mezclas de cualquiera de los anteriores.

7. El aditivo antiaglomerados de la reivindicación 6, donde la sal metálica del óxido, alcóxido, hidróxido, carbonato y carboxilato es una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalinotérreo.
20

8. El aditivo antiaglomerados de la reivindicación 7, donde el secuestrante de ácido es un óxido, hidróxido, alcóxido, o mezclas de dos o más de los mismos.

9. El aditivo antiaglomerados de la reivindicación 8, donde el secuestrante de ácido es al menos uno de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio e hidróxido de litio.
25

10. El aditivo antiaglomerados de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compatibilizante es un alquilo de cadena lineal o
30 ramificada de 5 a aproximadamente 12 átomos de carbono.

11. El aditivo antiaglomerados de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compatibilizante es n-octano.
35

12. Una composición que comprende agua, una corriente de hidrocarburo crudo que comprende uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato y un aditivo capaz de modificar la formación de hidratos de gas que comprende el aditivo antiaglomerados de cualquier reivindicación anterior.
13. La composición de acuerdo con la reivindicación 12, donde al menos una parte del agua y al menos una parte del uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato está en forma de uno o más hidratos de gas.
14. La composición de la reivindicación 12, donde la corriente de hidrocarburo crudo es una corriente de un pozo de metano, un pozo de gas natural o un pozo de petróleo.
15. La composición de acuerdo con la reivindicación 12, donde la corriente de hidrocarburo crudo comprende uno o más de otros compuestos formadores de hidratos que comprenden dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, o una combinación de los mismos.
16. Un método de modificación de la formación de hidratos de gas, comprendiendo el método poner en contacto una corriente de hidrocarburo crudo que comprende agua y uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato con al menos un aditivo antiaglomerados de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
17. El método de la reivindicación 16, donde la corriente de hidrocarburo crudo es una corriente de un pozo de metano, un pozo de gas natural o un pozo de petróleo.
18. Una composición que comprende agua, una corriente de gas natural crudo o corriente de crudo de petróleo, que comprende dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato, y un aditivo capaz de modificar la formación de hidratos de gas que comprende una hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina.

19. Un método de modificación de la formación de hidratos de gas, comprendiendo el método poner en contacto una corriente de gas natural crudo o corriente de crudo de petróleo, que comprende agua y dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato con al menos una hidrocarbilamidohidrocarbilamina.
- 5



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY. DOCKET NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
61/885,530	10/02/2013		260	4132		

CONFIRMATION NO. 8454

26645

The Lubrizol Corporation
29400 Lakeland Blvd.
Wickliffe, OH 44092-2298

FILING RECEIPT



OC000000064303782

Date Mailed: 10/16/2013

Receipt is acknowledged of this provisional patent application. It will not be examined for patentability and will become abandoned not later than twelve months after its filing date. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. **If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a Filing Receipt Correction. Please provide a copy of this Filing Receipt with the changes noted thereon. If you received a "Notice to File Missing Parts" for this application, please submit any corrections to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections**

Inventor(s)

Antonio Mastrangelo, Carlton, UNITED KINGDOM;
Abbas Firoozabadi, Los Altos, CA;
Minwei Sun, Menlo Park, CA;
Zen-Yu Chang, Conroe, TX;

Applicant(s)

Antonio Mastrangelo, Carlton, UNITED KINGDOM;
Abbas Firoozabadi, Los Altos, CA;
Minwei Sun, Menlo Park, CA;
Zen-Yu Chang, Conroe, TX;

Power of Attorney:

Christopher Demas--57714

If Required, Foreign Filing License Granted: 10/09/2013

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 61/885,530**

Projected Publication Date: None, application is not eligible for pre-grant publication

Non-Publication Request: No

Early Publication Request: No

Title

Gas Hydrate Inhibitors

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications: No

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at <http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html>.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, <http://www.stopfakes.gov>. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4258).

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

Title 35, United States Code, Section 184

Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign Assets Control, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

SelectUSA

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The U.S. offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to promote and facilitate business investment. SelectUSA provides information assistance to the international investor community; serves as an ombudsman for existing and potential investors; advocates on behalf of U.S. cities, states, and regions competing for global investment; and counsels U.S. economic development organizations on investment attraction best practices. To learn more about why the United States is the best country in the world to develop technology, manufacture products, deliver services, and grow your business, visit <http://www.SelectUSA.gov> or call +1-202-482-6800.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 4132-01	FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/IPEA/416
International application No. PCTUS2014/058854	International filing date (day/month/year) 02.10.2014	Priority date (day/month/year) 02.10.2013	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. C09K8/524			
Applicant The Lubrizol Corporation			
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>9</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ (sent to the applicant and to the International Bureau) a total of <u>6</u> sheets, as follows: ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority, unless those sheets were superseded or cancelled, and any accompanying letters (see Rules 46.5, 66.8, 70.16, 91.2, and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets containing rectifications, where the decision was made by this Authority not to take them into account because they were not authorized by or notified to this Authority at the time when this Authority began to draw up this report, and any accompanying letters (Rules 66.4bis, 70.2(e), 70.16 and 91.2). ☒ superseded sheets and any accompanying letters, where this Authority either considers that the superseding sheets contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, or the superseding sheets were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box (see Rule 70.16(b)). b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing, in the form of an Annex C/ST.25 text file, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see paragraph 3ter of Annex C of the Administrative Instructions).			
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned conclusion under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☒ Box No. VII Certain defects in the international application ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 31.07.2015		Date of completion of this report 22.12.2015	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465		Authorized officer Redecker, Michael Telephone No. +49 89 2399-2286	



**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/US2014/058854

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on
- ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a) and (b))
2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):*

Description, Pages

1-29 as originally filed

Claims, Numbers

1-19 as originally filed

- ☐ a sequence listing - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
4. ☒ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since either they are considered to go beyond the disclosure as filed, or they were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rules 70.2(c) and (c-bis)):
- ☐ the description, pages
 - ☒ the claims, Nos. 1-18
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
5. ☐ This report has been established:
- ☐ taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rules 66.1(d-bis) and 70.2(e)).
 - ☐ without taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91(Rules 66.4bis and 70.2(e)).

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/US2014/058854

6. ☒ With regard to top-up searches (Rules 66.1 *ter* and 70.2(f)):
- ☒ A top-up search was carried out by this Authority on 05.10.2015 (all discovered documents are listed in the Supplemental Box Relating to Top-up Search).
 - ☐ Additional relevant documents have been discovered during the top-up search.
 - ☐ No top-up search was carried out by this Authority because it would serve no useful purpose.
7. ☐ Supplementary international search report(s) from Authority(ies) has/have been received and taken into account in establishing this report (Rule 45bis.8(b) and (c)).

* If item 4 applies, some or all of those sheets may be marked "superseded".

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>15</u>
	No: Claims	<u>1-14, 16-19</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-19</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-19</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

Re Item I

Basis of the report

1. The amendments filed with telefax of 31.07.2015 introduce subject matter which extends beyond the content of the application as filed, contrary to Article 34(2)(b) PCT. The amendments concerned are the following:

1.1 In amended claim 1, a range of 0.05-10wt% has been introduced for the concentration of the acid scavenger. With telefax of 31.07.2015, the applicant has identified the passage § 30 of the description as-published. Since said passage refers to "some embodiments", at least one selection is required in order to arrive at the concentration range of amended claim 1.

It is noted that the combinations with the features of the dependent claims thus arising does not appear to be originally disclosed. Therefore dependent claims 2-14, 16 are not considered to comply with the provisions of Art. 34(2)(b) PCT.

1.2 In amended claim 1, the type of acid scavenger has been defined in more detail. It appears that a similar definition can be found in § 25 of the description as-published. However, said passage refers to examples, thus requiring at least one additional selection. Furthermore, said passage defines metal salts of the foregoing oxide containing compounds, while the expression used in claim 1 is broader.

1.3 Therefore at least 2 selections appear to be required in order to arrive at the subject matter of amended claim 1. Hence independent claims 1, 11, 15 are not considered to comply with the provisions of Art. 34(2)(b) PCT.

1.4 In accordance with the provisions of rules 70.2(c) and 70.2(c-bis) PCT, this opinion is therefore based on the set of claims as originally filed.

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

Reference is made to the following documents:

- D1 SUN MINWEI ET AL: "New surfactant for hydrate anti-agglomeration in hydrocarbon flowlines and seabed oil capture", JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY, US, vol. 402, 10 April 2013 (2013-04-10), pages 312-319, XP028564151, ISSN: 0021-9797, DOI: 10.1016/J.JCIS.2013.02.053
- D2 US 3 265 719 A (COWEN FRANK M ET AL) 9 August 1966 (1966-08-09)
- D3 US 2006/025321 A1 (TREYBIG DUANE S [US] ET AL) 2 February 2006 (2006-02-02)
- D4 US 2010/116642 A1 (KRULL MATTHIAS [DE] ET AL) 13 May 2010 (2010-05-13)
- D5 Caterina Foti ET AL: "The role of 3-dimethylaminopropylamine and amidoamine in contact allergy to cocamidopropylbetaine Shampoo", Contact Dermatitis, 28 February 2003 (2003-02-28), pages 194-198, XP55160980,
- D6 US 4 973 775 A (SUGIER ANDRE [FR] ET AL) 27 November 1990 (1990-11-27)
- D7 US 2012/078021 A1 (DURHAM DANNY [US] ET AL) 29 March 2012 (2012-03-29)

1. Novelty

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject matter of claims 1-14, 16-19 (see point I-1.4) is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

1.1 The document D1 discloses (the references in parentheses applying to this document) a method for inhibiting gas hydrate formation, using anti-agglomerating agents for (p. 312-313, "introduction"). The method is effective at a high watercut. Tests are carried out using fluids comprising water, n-octane, cocamidopropyl dimethylamine (AA) and glycerin (p. 313, "materials and methods" and fig. 2). It is further mentioned that a small amount of free amine is contained. Since cocamidopropyl dimethylamine is an amine, it is considered to represent a further acid scavenger in the sense of the present application. Hydrate forming gases are methane and nitrogen.

Therefore, the disclosure of document D1 seems to anticipate the subject matter of independent claims 1, 12, 16, 18, 19 (see point I-1.4), which are not considered to be novel over D1 in the sense of Article 33(2) PCT.

Dependent claims 2-6, 10, 11, 13, 14, 17 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of novelty, since the respective technical features are disclosed by D1 as cited above.

1.2 The document D2 discloses fluids comprising stearamido/lauramidopropyldimethylamine, sodium hydroxide, ethanol and water (ex. 18, 27).

Therefore, the disclosure of document D2 seems to anticipate the subject matter of claims 1-4, 6-9 (see point I-1.4), which are not considered to be novel over D2 in the sense of Article 33(2) PCT.

1.3 The document D3 discloses (cl. 22) a surfactant composition comprising a quaternized amidoamine (a1), a tertiary amine amide (a2), a polymeric acid (a3) and an alcohol-based solvent system (b). The alcohol solvent is considered to represent a compatibilizer in the sense of the present application. D3 further discloses a method of treating a well, using the surfactant composition (cl. 40).

Example 6 shows a fluid comprising water, erucylamidopropyltrimethylammonium chloride, erucylamidopropyldimethylamine, isopropanol and propylene glycol.

Therefore, the disclosure of document D3 seems to anticipate the subject matter of at least independent claim 1 (see point I-1.4), which is not considered to be novel over D3 in the sense of Article 33(2) PCT.

1.4 The document D4 discloses a process for preparing a basic fatty acid amide, using microwave radiation (cl. 1). Example 4 shows the preparation of caprylamidopropyldimethylamine in xylene.

Therefore, the disclosure of document D4 seems to anticipate the subject matter of at least independent claim 1 (see point I-1.4), which is not considered to be novel over D4 in the sense of Article 33(2) PCT.

1.5 The document D5 discloses a solution of cocamidopropyldimethylamine in chloroform/benzene (p. 195, "Amidoamine purification").

Therefore, the disclosure of document D5 seems to anticipate the subject matter of at least independent claim 1 (see point I-1.4), which is not considered to be novel over D5 in the sense of Article 33(2) PCT.

2. Inventive Step

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject matter of claim 15 (see point I-1.4) does not involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT.

2.1 Dependent claim 15 (see point I-1.4) does not contain any features which, in combination with the features of any claim to which it refers, meet the requirements of the PCT in respect of inventive step, since the disclosed additional technical features represent routine modifications of the compositions or processes of D1, which are carried out by the skilled person without the involvement of an inventive step.

Re Item VII

Certain defects in the international application

1. The unit "Fahrenheit", used in § 3 of the description, is not recognised in international practice and should be replaced by the appropriate SI unit (Art. 5 and Rule 10 PCT).

Re Item VIII

Certain observations on the international application

The application does not meet the requirements of Article 6 PCT, because claims 1, 4, 10, 12, 13, 16, 18, 19 (see point I-1.4) are not clear.

1. The terms "an acid scavenger" and "a compatibilizer", used in claim 1 (see point I-1.4), are unclear and leave the reader in doubt as to the meaning of the technical features to which they refer, thereby rendering the definition of the subject matter of said claim unclear (Article 6 PCT).

Said terms appear to attempt to define compounds by their desired function, while the functional definition of an acid scavenger or a compatibilizer, respectively, does not appear to be generally known in the art.

With respect to the term "compatibilizer", it is furthermore not apparent which compounds should be rendered compatible, e.g. water and gas, gas hydrate inhibitor and water, etc.

The term "compatibilizer" is therefore considered to be non-limiting for the purpose of examination.

2. Although product claims 12, 18 and method claims 16, 19 (see point I-1.4), respectively, have been drafted as separate independent claims, they appear to relate effectively to the same subject matter and to differ from each other only with regard to the definition of the subject matter for which protection is sought. The aforementioned claims therefore lack conciseness and as such do not meet the requirements of Article 6 PCT.

3. Claims 12, 18 (see point I-1.4) do not meet the requirements of Article 6 PCT because the matter for which protection is sought is not clearly defined. The claims attempt to define the subject matter in terms of the result to be achieved by using the term "capable of", which merely amounts to a statement of the underlying problem, without providing the technical features necessary for achieving this result.

4. In claim 4 (see point I-1.4), the term "where the hydrocarbyl amido hydrocarbyl amine is derived from a vegetable oil or a fatty acid derivative thereof" is unclear (Art. 6 PCT). It is not clear which type of derivatisation is carried out. It is furthermore not clear what is meant by a fatty acid derivative of a vegetable oil.

In the absence of clear technical features, said claim is therefore considered to be non-limiting for the purpose of examination.

5. Claim 10 (see point I-1.4) is unclear in defining the compatibilizer, which is a compound, as an alkyl group, which is a radical/chemical group (Art. 6 PCT) .

6. The term "lower hydrocarbons", used in claims 12, 13, 16, 18, 19 (see point I-1.4) is vague and leaves the reader in doubt as to the meaning of the technical feature to which it refers, thereby rendering the definition of the subject matter of said claims unclear (Article 6 PCT).

7. The expression "incorporated herein by reference", used in § 89 of the description, is unclear (Art. 5 PCT and GL 4.26) and should be deleted.



The Lubrizol Corporation
29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, Ohio 44092-2298

The European Patent Office
D-80298 Munich

Date: 30 July 2015

Via Telefax
*9-011-49-89-2399-0

Lubrizol Ref.:4132-01-WO

Dear Officer:

Patent Co-operation Treaty Application No. **PCT/US2014/058854**
The Lubrizol Corporation

We refer to the Written Opinion for the above named application.

In connection with the Chapter II Demand filed herewith, please amend the claims to read as shown in the replacement set of claims following the Remarks below.

REMARKS

Amendments

Claim 1 has been amended to require a set list of acid scavengers, including in the list from 0.05 to 10 wt% of an amine, and an optional compatiblizer. Support for the amendment can be found, for example, at paragraph [0030].

A set of revised claims is provided herewith along with a clean set of amended claims.

Argument

Item V

The novelty of all but claim 15 has been rejected in view of D1(Sun Minwei et al: "New Surfactant for Hydrate Anti-Agglomeration in Hydrocarbon Flowlines and Seabed Oil Capture).

4132-01-WO

It has been noted in the rejection that D1 teaches a small amount of free amine left as a byproduct from the preparation of the hydrocarbyl amido hydrocarbyl amine. Examiner has considered the byproduct free amine to be an acid scavenger. Applicant notes that D1 teaches glycerin and water are also products, and that together the byproducts are present at less than 0.05wt% (D1, 313, last paragraph of section 2). The claims have been amended to require from 0.05 to 5 wt% of an acid scavenger. Even if the free amine taught in D1 made up the majority of the byproducts, it would still be present at less than 0.05 wt%, the lower limit of the claimed additive. Accordingly, claim 1, and claims 2 through 17 which depend therefrom, are novel over D1.

Claims 18 and 19 are also novel over D1. D1 teaches a method of reducing agglomerates in a stream containing 1 lower hydrocarbon (i.e., methane). In contrast, the instant application shows the efficacy of hydrate inhibition when two or more lower hydrocarbons are present, and claims 18 and 19 are directed to such a situation, both requiring two or more lower hydrocarbons. Accordingly, claims 18 and 19 are novel over D1.

The novelty of claims 1-4 and 6-9 has been rejected in view of D2 (US3,265,719). D2 teaches at examples 18 and 27 a formulation containing a hydrocarbyl amido hydrocarbyl amine and sodium hydroxide. Both examples teach that the hydrocarbyl amido hydrocarbyl amine, the sodium hydroxide, and other ingredients are reacted for hours at reflux to form a betaine. In contrast to D2, the hydrocarbyl amido hydrocarbyl amine, acid scavenger and optional compatibilizer claimed are not reacted to form a betaine, but are maintained as separate ingredients in an additive formulation. D2 does not teach or suggest a formulation of non-reacted components as claimed. As such, claims 1-4 and 6-9 are novel over D2.

Novelty of claim 1 has also been rejected over D3(US2006/025321), D4(US2010/116642) and D5(Caterina Foti et al., "The role of 3-dimethylaminopropylamine and amidoamine in contact allergy to cocamidopropylbetaine shampoo"). None of D3, D4 or D5 teach or suggest a combination of a hydrocarbyl amido hydrocarbyl amine, an acid scavenger and an optional compatibilizer. As such, claim 1 is novel over each of D3, D4 and D5.

With respect to inventiveness, none of the references teaches the use of an acid scavenger with a hydrocarbyl amido hydrocarbyl amine and an optional compatibilizer. The examples in the instant application show that the claimed combination can inhibit agglomerates where neither can alone. Because none of the references teaches or suggests such inhibition with the claimed combination, the claimed combination would not be readily apparent to those of ordinary skill in the art. Accordingly, Applicant believes the claims are inventive over the cited references.

Item VIII

The objections in item VIII are noted and will be addressed at a later time.

4132-01-WO

Yours faithfully,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Chris Demas". The signature is fluid and cursive, with the first name "Chris" and last name "Demas" clearly distinguishable.

Christopher P. Demas

(U.S. Reg. No. 57,714)

Attorney for The Lubrizol Corporation

Direct Telephone: 1-440-347-4210 (Eastern Time; GMT-5:00)

Telefax: 1-440-347-5219

E-mail: Patents@lubrizol.com, Dawn.Brown@lubrizol.com, and Chris.Demas@lubrizol.com

4132

What is claimed is:

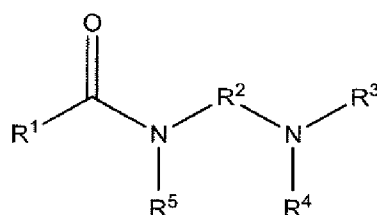
1. An anti-agglomerate additive formulation comprising

5 I) a hydrocarbyl amido hydrocarbyl amine,

II) an acid scavenger, where the acid scavenger is a basic compound selected from at least one of from about 0.05 to about 10 wt% of an amine; an oxide, an alkoxide, a hydroxide, a carbonate, a carboxylate, or a metal salt of any of the foregoing; and mixtures of any of the foregoing, and optionally

10 III) an optional compatibilizer.

2. The anti-agglomerate additive formulation of claim 1 wherein the hydrocarbyl amido hydrocarbyl amine is represented by the following formula:



15 wherein:

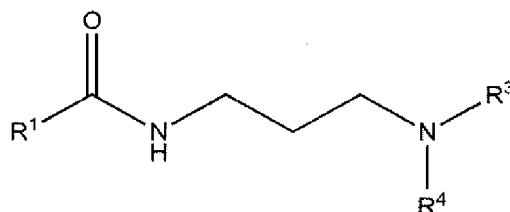
R¹ is a hydrocarbyl group containing 1 to 23 carbon atoms;

R² is a divalent hydrocarbyl group containing 1 to 10 carbon atoms;

each R³ and R⁴ is independently hydrogen or a hydrocarbyl group of from 1 to 23 carbon atoms; and

20 R⁵ is hydrogen or a hydrocarbyl group.

3. The anti-agglomerate additive formulation of claim 2 wherein the hydrocarbyl amido hydrocarbyl amine is represented by the following formula:



25 wherein:

R^1 is a hydrocarbyl group containing 1 to 23 carbon atoms;

each R^3 and R^4 is independently hydrogen or a hydrocarbyl group of from 1 to 23 carbon atoms.

5 4. The anti-agglomerate additive formulation of any of the claims above where the hydrocarbyl amido hydrocarbyl amine is derived from a vegetable oil or a fatty acid derivative thereof.

10 5. The anti-agglomerate additive of any of the claims above where the hydrocarbyl amido hydrocarbyl amine comprises cocamidopropyl dimethylamine.

15 6. The anti-agglomerate additive of claim 1 where the metal salt of the oxide, alkoxide, hydroxide, carbonate and carboxylate is an alkaline metal salt or an alkaline earth metal salt.

7. The anti-agglomerate additive of claim 6 where the acid scavenger is an oxide, hydroxide, alkoxide, or mixtures of two or more thereof.

20 8. The anti-agglomerate additive of claim 7 where the acid scavenger is at least one of sodium hydroxide and potassium hydroxide and lithium hydroxide.

25 9. The anti-agglomerate additive of any of the claims above where the compatibilizer is a straight chain or branched alkyl of from 5 to about 12 carbon atoms.

10. The anti-agglomerate additive of any of the claims above where the compatibilizer is n-octane.

30 11. A composition comprising water, a crude hydrocarbon stream comprising one or more lower hydrocarbons or other hydrate forming compound, and an

additive capable of modifying gas hydrate formation comprising the anti-agglomerate additive of any previous claim.

12. The composition according to claim 11, wherein at least a portion of the water and at least a portion of the one or more lower hydrocarbons or other hydrate forming compound is in the form of one or more gas hydrates.

13. The composition of claim 11, wherein the crude hydrocarbon stream is a stream from a methane well, a natural gas well, or a petroleum well.

14. The composition according to claim 11, wherein the crude hydrocarbon stream comprises one or more other hydrate forming compounds comprising carbon dioxide, hydrogen sulfide, or a combination thereof.

15. A method of modifying gas hydrate formation, the method comprising contacting a crude hydrocarbon stream comprising water and one or more lower hydrocarbons or other hydrate forming compound with at least one anti-agglomerate additive as claimed in any of claims 1 to 10.

16. The method of claim 15 wherein the crude hydrocarbon stream is a stream from a methane well, a natural gas well or a petroleum well.

17. A composition comprising water, a crude natural gas stream or crude petroleum stream comprising two or more lower hydrocarbons or other hydrate forming compound, and an additive capable of modifying gas hydrate formation comprising a hydrocarbyl amido hydrocarbyl amine.

18. A method of modifying gas hydrate formation, the method comprising contacting a crude natural gas stream or crude petroleum stream comprising water and two or more lower hydrocarbons or other hydrate forming compound with at least one hydrocarbyl amido hydrocarbyl amine.

**HUMBERTO RUBIO & CIA LTDA.
ABOGADOS**

PODER

El abajo firmado
The Lubrizol Corporation
domiciliado en
29400 Lakeland Boulevard
Wickliffe, Ohio 44092, USA

debidamente autorizado y facultado por la sociedad, que el objeto para el cual se otorga el presente poder esta comprendido dentro del objeto social de la mencionada sociedad, y que esta autorizado para otorgar el presente poder, conferimos poder amplio y suficiente a HUMBERTO RUBIO CAMACHO y/o TINEKE STOL TERZANI y/o ALVARO DIAZ LOZANO domiciliados en Bogotá, Colombia, para solicitar de las oficinas y autoridades correspondientes la obtención de registros, renovaciones, traspasos y en general todo lo relacionado con el mantenimiento, obtención y protección de sus marcas de fábrica, marcas colectivas, marcas de certificación, denominaciones comerciales, marcas de comercio, patentes, diseños industriales, modelos de utilidad, nombres de dominio, licencias sanitarias, derechos de autor, inscripción de licencias para explotación de derechos patrimoniales en obras de propiedad intelectual, inscripción de licencias de uso, limitaciones de los productos y o servicios; desistir de la solicitudes; y presentar cancelaciones en los registros a cuyo efecto le faculta para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios en cumplimiento del objeto indicado; elevar solicitudes, descripciones, protestas, declaraciones, apelaciones y reclamos; abonar todos los impuestos y cuotas de cualquier otros pagos determinados por la Ley; recibir todos los documentos presentados, solicitar testimonios, desistir, modificar y enmendar solicitudes, cobrar y percibir para oponerse y protestar contra cualquier solicitud, que a juicio del apoderado, pudieran prestarse a confusión o infringir o de cualquier modo perjudicar las marcas, denominaciones o patentes del Mandante; renuncia parcial o total los derechos otorgados mediante el registro de marcas, patentes y demás modalidades de la Propiedad Industrial. A los mandatarios se les otorga autorización amplia y bastante para contestar todos los reclamos y las demandas presentadas ante autoridades administrativas y judiciales, desistir de procedimientos, transar conflictos, pudiendo así mismo sustituir este Poder en todo o en parte y revocar dichas sustituciones.

Dado y firmado hoy 08 de Abril de 2013
En Wickliffe, Ohio

Firma(s)/ Signature(s)

Nombre de cada firmante/Name of the signor: Teresan W. Gilbert

Cargo del firmante/Position of the signor within the company: Chief Intellectual Property Counsel

POWER OF ATTORNEY

The undersigned
The Lubrizol Corporation
From
29400 Lakeland Boulevard
Wickliffe, Ohio 44092
USA

duly authorized and with sufficient faculties set by the company, for which the object to grant the present power is assigned by the object of the present company and that I'm fully authorized to grant this power, hereby grant full and sufficient Power of Attorney to HUMBERTO RUBIO CAMACHO y/o TINEKE STOL TERZANI y/o ALVARO DIAZ LOZANO from Bogotá, Colombia, to apply to the proper officers and authorities for the issue of registrations, renewals, assignments, proofs of renewals and in general all that is related to the maintenance, obtention and protection of its trademarks, trade names, collective marks, certification marks, commercial marks, patents, industrial designs, utility models, domain names, and sanitary licenses, copyright, inscription of licenses for the exploitation of patrimonial rights with respect to copyright, registration of licenses of use, limitation of the goods and or services; to withdraw the applications and to record cancellations on registrations; to which end it empowers them to take all steps necessary before said authorities for the object stated; to file petitions, prepare descriptions; make protests, declarations, appeals and objections; pay taxes and other charges required by law; apply for certifications, receive documents and take testimony abandon and amend applications and collect refunds; to oppose, ask for the cancellation of and protest any application or registration which in their judgment could lend to confusion or could be considered an infringement or could in any form prejudice the undersigned's trademarks, trade names, patents and commercial marks; resigns partial or total the rights granted by means of the registry of marks, patents and all matters related to the Industrial Property To the said mandatory sufficient Power is granted hereby to answer in the matter of all claims and demands that maybe presented, before administrative or judicial officers of any class, giving them likewise Power to abandon proceeding, settle conflicts, substitute these present in whole or in part and revoke such substitutions.

Given and signed this 8th day of April, 2013
In Wickliffe, Ohio

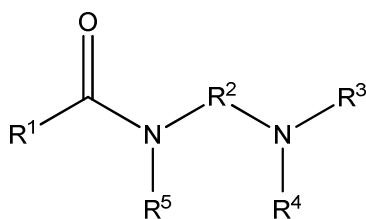
RESUMEN

INHIBIDORES DE HIDRATOS DE GAS

- 5 La tecnología descrita en el presente documento se refiere a inhibidores de hidratos de gas adecuados para su uso en la prevención, inhibición o modificación de otro modo de hidratos de gas cristalinos en corrientes de hidrocarburos crudos. La tecnología se refiere a aditivos inhibidores de hidratos de gas, formulaciones de aditivos, composiciones que contienen tales aditivos
- 10 inhibidores de hidratos de gas y formulaciones de aditivos, y a los métodos y procesos de la utilización de tales aditivos inhibidores de hidratos de gas y a formulaciones de aditivos en la prevención, inhibición o modificación de otro modo de la formación de hidratos de gas cristalinos.

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

1. Una formulación de aditivo antiaglomerados que comprende
- 5 I) una hidrocarbamilamido hidrocarbamilamina,
- II) un secuestrante de ácido, donde el secuestrante de ácido es un compuesto básico seleccionado de al menos uno de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10 % en peso de una amina; un óxido, un alcóxido, un hidróxido, un carbonato, un carboxilato o una sal metálica de cualquiera de los anteriores; y mezclas de cualquiera de los anteriores, y opcionalmente
- 10 III) un compatibilizante opcional.
2. La formulación de aditivos antiaglomerados de la reivindicación 1, donde la hidrocarbamilamido hidrocarbamilamina está representada por la siguiente fórmula:

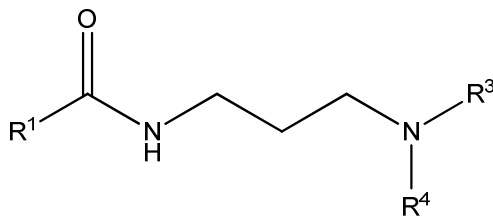


15

donde:

- R¹ es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 23 átomos de carbono;
- R² es un grupo hidrocarbilo divalente que contiene de 1 a 10 átomos de carbono;
- 20 cada R³ y R⁴ es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de 1 a 23 átomos de carbono; y
- R⁵ es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo.

3. La formulación de aditivos antiaglomerados de la reivindicación 2, donde
- 25 la hidrocarbamilamido hidrocarbamilamina está representada por la siguiente fórmula:



donde:

R¹ es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 23 átomos de carbono;
cada R³ y R⁴ es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo
de 1 a 23 átomos de carbono.

- 5 4. La formulación de aditivos antiaglomerados de cualquiera de las
reivindicaciones anteriores, donde la hidrocarbilamidohidrocarbilamina se
deriva de un aceite vegetal o un derivado de ácido graso del mismo.
- 10 5. El aditivo antiaglomerados de cualquiera de las reivindicaciones
anteriores, donde la hidrocarbilamidohidrocarbilamina comprende
cocamidopropildimetilamina.
- 15 6. El aditivo antiaglomerados de la reivindicación 1, donde la sal metálica
del óxido, alcóxido, hidróxido, carbonato y carboxilato es una sal de metal
alcalino o una sal de metal alcalinotérreo.
- 20 7. El aditivo antiaglomerados de la reivindicación 6, donde el secuestrante
de ácido es un óxido, hidróxido, alcóxido, o mezclas de dos o más de los
mismos.
8. El aditivo antiaglomerados de la reivindicación 7, donde el secuestrante
de ácido es al menos uno de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio e
hidróxido de litio.
- 25 9. El aditivo antiaglomerados de cualquiera de las reivindicaciones
anteriores, donde el compatibilizante es un alquilo de cadena lineal o
ramificada de 5 a aproximadamente 12 átomos de carbono.
- 30 10. El aditivo antiaglomerados de cualquiera de las reivindicaciones
anteriores, donde el compatibilizante es n-octano.
- 35 11. Una composición que comprende agua, una corriente de hidrocarburo
crudo que comprende uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto
formador de hidrato y un aditivo capaz de modificar la formación de hidratos de
gas que comprende el aditivo antiaglomerados de cualquier reivindicación

anterior.

12. La composición de acuerdo con la reivindicación 11, donde al menos una parte del agua y al menos una parte del uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato está en forma de uno o más hidratos de gas.
13. La composición de la reivindicación 11, donde la corriente de hidrocarburo crudo es una corriente de un pozo de metano, un pozo de gas natural o un pozo de petróleo.
14. La composición de acuerdo con la reivindicación 11, donde la corriente de hidrocarburo crudo comprende uno o más de otros compuestos formadores de hidratos que comprenden dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, o una combinación de los mismos.
15. Un método de modificación de la formación de hidratos de gas, comprendiendo el método poner en contacto una corriente de hidrocarburo crudo que comprende agua y uno o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato con al menos un aditivo antiaglomerados de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
16. El método de la reivindicación 15, donde la corriente de hidrocarburo crudo es una corriente de un pozo de metano, un pozo de gas natural o un pozo de petróleo.
17. Una composición que comprende agua, una corriente de gas natural crudo o corriente de crudo de petróleo, que comprende dos o más hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato, y un aditivo capaz de modificar la formación de hidratos de gas que comprende una hidrocarbamilamidohidrocarbamilamina.
18. Un método de modificación de la formación de hidratos de gas, comprendiendo el método poner en contacto una corriente de gas natural crudo o corriente de crudo de petróleo, que comprende agua y dos o más

hidrocarburos inferiores u otro compuesto formador de hidrato con al menos una hidrocarbilamidohidrocarbilamina.