



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **316375**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

C 07 C 7/20

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19970557	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1997.02.06	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1997.02.06	(30) Prioritet	1996.02.07, FR, 9601584
(41) Alm. tilg.	1997.08.08		1996.04.04, FR, 9604392
(45) Meddelt dato	2004.01.19		

(71) Patenthaver	Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR
(72) Oppfinner	Jean-Pierre Durand, F-78400 Chatou, FR Anne Sinquin, F-92500 Rueil-Malmaison, FR Marie Velly, F-75020 Paris, FR
(74) Fullmektig	Bryn Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for å inhibere eller retardere dannelse, vekst og agglomerering av hydrater**

(56) Anførte publikasjoner WO A1 9532356

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for inhibering eller forsinkning av hydratdannelse, vekst og/eller agglomerering i et fluid som omfatter vann og gasser, ved tilsetning av en vannløselig kopolymer som ikke inneholder en heterocyklisk forbindelse, men som inneholder minst én sulfonatgruppe. Kopolymeren anvendes generelt i en konsentrasjon på 0,05 til 5 vekt% i forhold til mengden av vann i mediet. Kopolymeren kan også blandes med en alkohol (monoalkohol eller polyol). I så fall er mengdene generelt 0,5 til 20 vekt% alkohol i forhold til vanninnholdet for 0,05 til 3 vekt% kopolymer i forhold til vanninnholdet i mediet.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for å inhibere eller forsinke dannelsen, vekst og/eller agglomerering av hydrater i et fluid som omfatter vann og en gass under betingelser hvor hydrater dannes. Gasser som danner hydrater kan omfatte minst ett hydrokarbon, valgt blant metan, etan, etylen, propan, propen, n-butanol og iso-butanol, og eventuelt H_2S og/eller CO_2 .

Slike hydrater dannes når vann er til stede i nærvær av en gass, enten i fri tilstand eller løst i en flytende fase, så som et flytende hydrokarbon, og dersom den temperatur som nås av blandingen, inkludert vann, gass og eventuelle flytende hydrokarboner, så som olje, faller under den termodynamiske dannelsesstemperatur for hydrater, idet denne temperatur er gitt for en kjent gass-sammensetning under et bestemt trykk.

Dannelsen av hydrater er et problem, spesielt i olje- og gass-industrien, hvor betingelsene for dannelsen av hydrater ofte forekommer. Én måte å redusere kostnadene for produksjon av råolje og gass, både når det gjelder kapitalkostnader og driftskostnader, spesielt ved produksjon til havs, er å redusere eller eliminere de behandlinger som anvendes på råolje eller gass som skal transporteres fra feltet til kysten, og å la noe eller alt vannet forbli i det fluid som skal transporteres. Slike offshore-behandlinger blir vanligvis utført på en plattform plassert på overflaten nær feltet, på en slik måte at avløpet - som opprinnelig er varmt - kan behandles før de termodynamiske betingelser for dannelsen av hydrater blir nådd på grunn av avkjølingen av avløpet med sjøvann.

Når de termodynamiske betingelse som kreves for hydratdannelsen oppfylles i praksis, forårsaker imidlertid hydratdannelsen at transportrørledninger blokkeres på grunn av dannelsen av plugg som forhindrer passasje av råolje eller gass.

Dannelsen av hydratpropper kan føre til stans i produksjonen og således forårsake betydelige finansielle tap. Dessuten kan gjenoppstartingen av installasjonen, spesielt når det gjelder offshore-produksjonsanlegg eller transportanlegg, ta lang tid, ettersom det er svært vanskelig å dekomponere de hydrater som er dannet. Når produksjonen fra et undervannsfelt med naturgass, eller olje og gass som inneholder vann, når frem til havoverflaten og deretter blir transportert på havbunnen, kan en senkning av temperaturen i det produserte avløp resultere i at de termodynamiske betingelser for hydratdannelsen oppfylles, og de dannede hydrater

agglomererer og blokkerer transport-rørledningene. Temperaturen på sjøbunnen kan f.eks. være 3°C eller 4°C.

Betingelser som er gunstige for dannelse av hydrater kan likeledes være til stede på land, i rørledninger som ikke er nedgravet - eller som ikke er tilstrekkelig dypt nedgravet - f.eks. når temperaturen i den omgivende luft er lav.

For å overvinne disse problemer er det i tidligere kjent teknikk blitt foreslått å anvende substanser som når de tilsettes fluidet kan virke som inhibitorer som reduserer den termodynamiske dannelsesstemperatur for hydratene. Slike substanser omfatter alkoholer, så som metanol, eller glykoler, så som mono-, di- eller trietylenglykol. En slik løsning er svært kostbar, ettersom mengden av inhibitorer som må tilsettes kan være så høy som 10 til 40% av vanninnholdet, og disse inhibitorer er vanskelige å gjenvinne i fullstendig grad.

Det har også vært foreslått å isolere transport-rørledningene for å forhindre at temperaturen i det fluid som transporteres når den temperatur ved hvilken hydrater dannes ved driftsbetingelsene. Denne type teknikk er imidlertid også svært kostbar.

Det er også blitt anbefalt anvendelse av additiver som kan modifisere hydratdannelses-mekanismen, slik at de dannede hydrater i stedet for raskt å agglomerere til hverandre og danne faste propper vil dispergeres i fluidet uten å agglomerere og tette igjen rørledningene. Eksempler er Vår europeiske patentsøknad EP-A 323 774, som beskriver anvendelsen av ikke-ioniske, amfifile forbindelser valgt blant estere av polyoler og karboksylsyrer, i substituert eller usubstituert form, samt forbindelser med en imidfunksjon, vår europeiske patentsøknad EP-A 0 323 775, som beskriver anvendelsen av dietanolamider av fettsyrer eller fettsyre-derivater, US-patent US-A 4 956 593, som beskriver anvendelsen av overflateaktive stoffer, så som organiske fosfater, fosfatestere, fosfonsyrer, salter og estere av disse, uorganiske polyfosfater og estere av disse, samt polyakrylamider og polyakrylater, og europeisk patentsøknad EP-A 0 457 375, som beskriver anvendelsen av anioniske overflateaktive stoffer, så som alkylaryl-sulfonsyrer og alkalimetallsalter av disse.

Amfifile forbindelser, oppnådd ved å reagere minst ett ravsyrederivat valgt fra gruppen som utgjøres av polyalkenylravsyrer og -anhydrider med minst én polyetylenglykol-monoeter, er også blitt foreslått for å redusere tendensen til agglome-

rening av hydrater av naturgasser, petroleumgasser eller andre gasser (patentsøknad EP-A 0 582 507)

Anvendelsen av additiver som kan inhibere eller forsinke dannelsen og/eller veksten av hydrater er også blitt anbefalt. Eksempler er europeisk patentsøknad EP-A 0 536 950, som beskriver anvendelsen av tyrosinderivater, internasjonal patentsøknad WO-A 9 325 798, som beskriver anvendelsen av homopolymerer og kopolymerer av N-vinyl-2-pyrrolidon og blandinger av disse, internasjonal patentsøknad WO-A-9 412 761 og US-A-5 432 292, som beskriver anvendelsen av poly(N-vinyl-2-pyrrolidon), hydroksyetyl-cellulose og blandinger av disse, eller en terpolymer basert på N-vinyl-2-pyrrolidon, ϵ -vinyl-kaprolaktam og dimetylaminoetylmetakrylat, solgt under handelsnavnet Gaffix VC-713. Internasjonal patentsøknad WO-A-9 519 408 beskriver mer generelt anvendelsen av alifatiske polymerer som inneholder karbonylete N-heterocykler i komplekse formuleringer. Dette er også tilfellet i internasjonal patentsøknad WO-A-9 532 356, som beskriver anvendelsen av terpolymerer basert på N-vinyl-2-pyrrolidon, akrylamidometylpropansulfonat og akrylamid. Til sist beskriver internasjonal patentsøknad WO-A-9 517 579 anvendelsen av alkylerte ammonium-, sulfonium- og fosfonium-derivater.

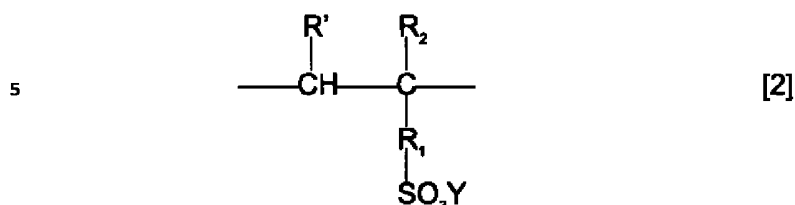
Vi har nå oppdaget at i motsetning til læren i internasjonal patentsøknad WO-A-9 532 356, kan visse vannløselige kopolymerer som ikke inneholder heterocykler og som er negativt ladet, inhibere eller forsinke hydratdannelse, vekst og/eller agglomerering i naturgass, petroleumgass eller andre gasser, i lave konsentrasjoner, med en effekt som er betydelig bedre enn for de forbindelser som er beskrevet tidligere.

Oppfinnelsen tilveiebringer således en fremgangsmåte for inhibering eller retardering av dannelse, vekst og/eller agglomerering av hydrater i et fluid som omfatter vann og en gass, under betingelser hvor hydrater kan dannes fra vannet og gassen, kjennetegnet ved at det i fluidet inkorporeres minst én vannløselig polymer som har den generelle formel



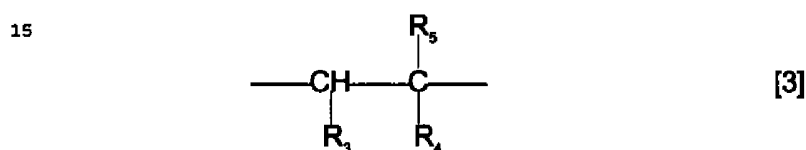
[1]

[A]-andelene har generell formel



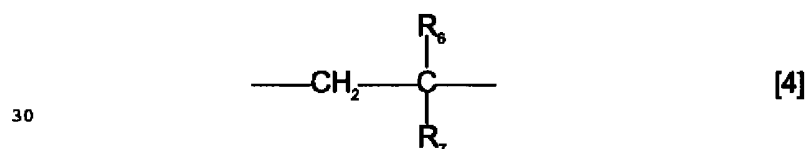
10 hvor R_1 velges fra enkeltbundne, toverdige CH_2 -grupper og toverdige C_6H_4 -grupper, $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$ og $\text{CO-NHR}''$ hvor R'' er en C_2 - til C_{10} -alkylengruppe, R_2 er et hydrogenatom eller et metylradikal, R' er et hydrogenatom eller et metylradikal og Y er et hydrogenatom, et alkalimetallatom eller en ammoniumgruppe,

[B]-andelene har generell formel



15 hvor R_3 er et hydrogenatom eller en COOY -gruppe, hvor Y er et hydrogenatom, et alkalimetall-atom eller en ammoniumgruppe, R_4 velges fra grupper COOY , hvor Y er et hydrogenatom, et alkalimetallatom eller en ammoniumgruppe, grupper CONH_2 og $\text{NR}'\text{-COR}'$ hvor R' representerer et hydrogenatom eller en metylgruppe, 20 og R_5 er et hydrogenatom eller en metylgruppe, og

[C]-andelene har generell formel



30 hvor R_6 er et hydrogenatom eller en metylgruppe og R_7 velges fra grupper C_6H_5 , COOR'_1 , CONHR'_1 eller $\text{CONR}'_1\text{R}'_2$ og $\text{NR}'_1\text{COR}'_2$, hvor R'_1 og R'_2 representerer et C_1 - C_{30} -alkylradikal, fortrinnsvis et C_3 - C_{14} -alkylradikal, eller et C_6 - C_{30} -aryl- eller -alkyl-arylradikal, idet tallene n , m og p representerer de respektive andeler av type [A] [B] og [C] i kopolymeren, med det forbehold at kopolymeren ikke inneholder heterocykler

40 Kopolymeren anvendt som et additiv i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan omfatte minst én andel av type [A], minst én andel av type [B] og eventuelt

minst én andel av type [C] Mengdene av de forskjellige monomerer definert i oppfinnelsen varierer fra 5 til 100 mol% for andelen eller andelene av type [A], 0 til 95 mol% for andelen eller andelene av type [B] og 0 til 20 mol% for andelen eller andelene av type [C] I formel [1] kan for summen $n+m+p$ lik 1, verdien av n være 0,05 til 1, verdien av m 0 til 0,95 og verdien av p 0 til 0,2

Kopolymerene beskrevet ovenfor har en masse midlere molekylmasse på 2 000 til 10 000 000

Eksempler på foretrukne kopolymerer for anvendelse i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er slike hvor andelene [A] er avledet fra minst én forbindelse valgt fra akrylamidometylpropan-sulfonat, metakrylamidometylpropan-sulfonat, vinylsulfonat og styrensulfonat, andelene [B] er avledet fra minst én forbindelse valgt fra akrylsyre, metakrylsyre, akrylamid og metakrylamid, og andelene [C] er avledet fra minst én forbindelse valgt fra C_3 - til C_{14} -alkylmetakrylater, så som nonylmetakrylat

Kopolymerene, så som de som er beskrevet ovenfor, settes til fluidet som skal behandles, enten alene eller i form av blandinger av to eller flere kopolymerer, f eks to kopolymerer De to blandede kopolymerer kan f eks være forskjellige i andelenes natur, av minst en type og/eller ved en forskjellig sammensetning av minst én andel og/eller ved andelenes molare masse Blandinger i hvilke som helst forhold kan settes til fluidet som skal behandles i konsentrasjoner som generelt er 0,05 til 5 vekt%, fortrinnsvis 0,1 til 2 vekt% i forhold til vannet

Videre kan kopolymerene som anbefales for anvendelse i additiver blandes med én eller flere alkoholer (monoalkoholer eller polyoler) som f eks inneholder 1 til 6 karbonatomer, mer spesielt mono-, di- eller trietylglykol, etanol eller metanol, idet sistnevnte er den foretrukne alkohol Denne alkohol (eller disse alkoholer) tilsettes generelt i mengder på fra 0,5 til 20 vekt%, fortrinnsvis 1 til 10 vekt%, i forhold til vannet i fluidet som skal behandles Kopolymerene som er aktuelle i henhold til oppfinnelsen, kan således først løses opp i et vandig-alkoholisk medium og så settes til mediet som skal behandles, slik at det oppnås endelige kopolymerkonsentrasjoner på generelt 0,05 til 3 vekt%, fortrinnsvis 0,1 til 1 vekt%, i forhold til vannet som er til stede i fluidet som behandles Den konjugerte virkning av nærværet av kinetisk(e) additiv(er) i mediet, så som polymerene ifølge oppfinnelsen, og alkoholen(ene), så som metanol, kan forsinke hydratdanningen på ekstremt til-

fredstillende måte og samtidig redusere mengden av anvendte additiver (alkoholer og polymerer) og spesielt tillate at det anvendes et mye lavere temperaturområde

De vannløselige kopolymerer som er aktuelle i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, kan anvendes i et rent vannmedium, f eks i kondensasjonsvann, eller i et saltholdig medium, f eks i produksjonsvann

Oppfinnelsen vil bli bedre forstått fra de følgende forsøk, gjennomført i nærvær av THF-hydrater. Eksempler 4 til 12 er angitt som sammenligning og er ikke del av oppfinnelsen

EKSEMPEL 1

Den eksperimenterelle additiv-utvelgelsesprosedyre ble gjennomført på hydrater av tetrahydrofuran (THF). En løsning av rent vann/THF (80/20 vektdele) danner hydrater ved atmosfærisk trykk ved 4°C (*Kinetic Inhibitors of Natural Gas Hydrates*, E D Sloan et al, 1994)

Apparatet som ble anvendt var sammensatt av rør med diameter 16 mm, i hvilket det ble anbrakt 8 ml av en vandig løsning inneholdende 20 vekt% THF, eventuelt inneholdende additivet som skal testes. En glasskule med 8 mm diameter ble ført inn i hvert glassrør for å sikre passende agitering av løsningen. Rørene ble plassert på en rotasjonsrører som roterte med 20 omdr/min. Røreren ble anbrakt i et kjølekammer ved 2°C

Formålet med denne test var å bestemme latenstiden før hydratdannelse. Latenstiden tilsvarer intervallet målt mellom det tidspunkt rørene settes inn i kjølekammeret og det tidspunkt hvor hydratdannelse observeres (tilsynkomst av uklarhet)

Hver testserie ble gjennomført i nærvær av en referanseblanding som ikke inneholdt noe additiv, og latenstidene som ble oppnådd for hvilket som helst av additivene tilsvarer et gjennomsnitt av tiden for de 16 tester

Ved de driftsbetingelser som er beskrevet ovenfor, hadde løsningene av rent vann/THF en midlere latenstid på 35 minutter

Under de anvendte driftsbetingelser multipliserte tilsetningen av 0,5 vekt% av en kopolymer akrylamid/akrylamidometylpropan-sulfonat (AA/AMPS), som inneholdt 10 mol% AMPS-andeler og med masse 2×10^6 , latenstidene med ca 5, og tilsetning av 0,5 vekt% av en AA/AMPS-kopolymer med masse 500 000 og inneholdende 25% monomerer av type AMPS, ga en induksjonstid som i gjennom-

snitt var 7 ganger lengre enn for rent vann Tilsetning av 0,5 vekt% av en kopolymer inneholdende 68% akrylamid-andeler, 12% AMPS-andeler og 20% akrylsyre-andeler multipliserte latenstiden med 7,5 Tilsetningen av 0,5 vekt% av en kopolymer inneholdende 50 mol% andeler av styrensulfonat (SS) og 50 mol% andeler av akrylamid (AA) multipliserte latenstiden med 8 Til slutt inhiberte tilsetningen av en blanding av AA/SS (50/50) + AA/AMPS (75/25) i et forhold på 40/60 vektdeler ved en konsentrasjon på 0,3 vekt% i forhold til vannet, dannelsen av THF-hydrater i en tidsperiode på mer enn 6 timer

EKSEMPEL 2

Den eksperimentelle prosedyre ifølge eksempel 1 ble gjentatt, idet det rene vann ble erstattet med en blanding av rent vann og 5 vekt% metanol og temperaturen i kjølekammeret ble redusert til -1°C

Ved disse betingelser var den midlere latenstid for rent vann + 5% metanol/THF-løsninger i fravær av vann 29 minutter

Tilsetning av 0,15 vekt% av en AA/AMPS-kopolymer (60/40) til løsningen vann + 5% metanol multipliserte latenstiden med mer enn 8

EKSEMPEL 3

Den eksperimentelle prosedyre ifølge eksempel 1 ble gjentatt, idet det rene vann ble erstattet med en løsning av 3,5 vekt% NaCl, og temperaturen i det avkjølte kammer ble redusert til 0°C Ved disse betingelser var den midlere latenstid for NaCl/THF-løsninger i fravær av additiv 42 minutter

Tilsetning av 0,3 vekt% av en terpolymer inneholdende 25 mol% andeler AMPS, 73,5 mol% andeler akrylamid og 1,5 mol% andeler av hydrofobt nonylmetakrylat (MANON) multipliserte latenstiden med ca 6 Tilsetning av 0,3 vekt% av en kopolymer AA/MANON/AMPS/akrylsyre (85,25/0,75/13/1) multipliserte latenstiden med mer enn 7

Tilsetning av 0,5 vekt% av en kopolymer AA/AMPS med masse 8×10^6 og inneholdende 12 mol% andeler av AMPS-type eller en AA/AMPS/N-vinylacetamid-terpolymer (31/55/14) med masse 2×10^6 , eller tilsetning av 0,3 vekt% av en kopolymer AA/AMPS med masse 10^6 inneholdende 40 vekt% andeler av AMPS-type, inhiberte dannelsen av THF-hydrater i en periode på mer enn 6 timer

EKSEMPLER 4 til 12 (sammenligning)

Forskjellige additiver som var utenfor rammen av oppfinnelsen ble testet for sammenligning under de betingelser som er beskrevet ovenfor (eksempler 1, 2 og 3)

- 5 Eks 4 Polyvinylpyrrolidon (molekylvekt 10 000, 0,5 vekt%)
- Eks 5 Polyakrylamid (0,5 vekt%)
- Eks 6 Akrylamid/natriumakrylat-kopolymer (0,5 vekt%)
- Eks 7 Kommersielt overflateaktivt middel av type alkylarylsulfonat Dobanax 312 (0,5 vekt%)
- 10 Eks 8 Kommersielt overflateaktivt middel av type alkylsulfonat Bioterger PAS 8 S (1,5 vekt% av kommersiell løsning, dvs 0,5 vekt% aktivt materiale)
- Eks 9 Gaffix VC-713 (N-vinyl-2-pyrrolidon/ ϵ -vinyl-kaprolaktam/dimetylaminoethylmetakrylat, 0,3 vekt%)
- 15 Eks 10 HE-300 (N-vinyl-2-pyrrolidon/akrylamidometylpropansulfonat/akrylamidterpolymer 0,3 vekt%)
- Eks 11 Kommersielt overflateaktivt middel av type alkylarylsulfonat Dobanax- 312 (0,3 vekt%)
- Eks 12 Kommersielt overflateaktivt middel av type alkylsulfonat Bioterger PAS 8 S (0,9 vekt% av kommersiell løsning, dvs 0,3 vekt% aktivt materiale)
- 20

Ved disse testbetingelser hadde additivene induksjonstider før hydratdannelse som var betydelig kortere enn for substansene innenfor oppfinnelsens ramme, som vist i oppsummeringen av resultater i den følgende tabell

Additiv (mol% andeler)	Konsentrasjon (vekt%)	Driftsbetingelser	Latenstid (min)
Eks 1			
- intet additiv	/	rent vann/THF, 2°C	35
-AA/AMPS (90/10)	0,5	" " " "	163
-AA/AMPS (75/25)	0,5	" " " "	261
-AA/AMPS/akrylsyre (68/12/20)	0,5	" " " "	263
-AA/SS (50/50)	0,5	" " " "	283
-AA/SS (50/50) + AA/AMPS (75/25) [40/60]	0,3	" " " "	>360
Eks 2			
- intet additiv	/	vann + 5% MeOH/THF, 1°C	29
- AA/AMPS (60/40)	0,15	" "	240
Eks 3			
- intet additiv	/	3,5% NaCl/THF, 0°C	42
- AA/AMPS/MANON (73,25/25/1,5)	0,3	" "	248
-AA/MANON/AMPS/akrylsyre (85,25/0,75/13/1)	0,3	" "	305
- AA/AMPS (88/12)	0,5	" "	>360
- AA/AMPS/VA (31/55/14)	0,5	" "	>360
- AA/AMPS (60/40)	0,3	" "	>360
Eks 4	0,5	rent vann/THF, 2°C	45
Eks 5	0,5	" " " "	100
Eks 6	0,5	" " " "	71
Eks 7	0,5	" " " "	54
Eks 8	1,5 (0,5 a m)	" " " "	79
Eks 9	0,3	3,5% NaCl/THF, 0°C	204
Eks 10	0,3	" "	220
Eks 11	0,3	" "	uløselig
Eks 12	0,9 (0,3 a m)	" "	uløselig

EKSEMPEL 13

For å teste effektiviteten av de substanser som ble anvendt i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen i nærvær av hydrater av metan, ble det gjennomført hydratdannelsestester under anvendelse av gass og vann under anvendelse av det

5 apparat som er beskrevet nedenfor

Apparatet omfattet en 6-meters krets bestående av rør med en indre diameter på 7,7 mm, en 2-liters reaktor omfattende en inngang og en utgang for gass, samt et inntak og en utførsel for blandingen av vann og additiv opprinnelig ført inn

Reaktoren holdt kretsen under trykk Rør med diameter som var analog med

10 rørene i kretsen sørget for sirkulasjon av fluidet fra kretsen til reaktoren og omvendt ved hjelp av en tannhjuls-pumpe plassert mellom dem En safircelle integrert i kretsen tillot at den sirkulerende væske og således eventuelle hydrater som ble dannet kunne observeres

For å bestemme effektiviteten av additivene ifølge oppfinnelsen, ble fluidet (vann og additiv) ført inn i reaktoren Enheten ble så satt under trykk til et trykk på 7

15 MPa Løsningen ble homogenisert ved sirkulasjon i kretsen og reaktoren, og så ble kretsen isolert fra reaktoren Trykket ble holdt konstant ved tilsetning av metan, og temperaturen ble gradvis redusert (0,5°C/min) fra 17°C til 5°C som tilsvarer den valgte forsøks temperatur

Prinsippet for disse tester var å bestemme temperaturen ved hvilken metanhydrater ble dannet i kretsen og latenstiden forut for dannelsen Latenstiden

20 tilsvarer den tid som måles mellom starten av testen (fluidsirkulering ved 17°C) og oppdagelse av hydratdannelse (eksoterm, høyt gassforbruk) Testens varighet varerte mellom flere minutter og flere timer Et additiv med høy ytelse inhiberte hydratdannelse eller holdt hydratene dispergert i fluidene i flere timer

25

I fravær av additiv (medium deionisert vann), ble det dannet metanhydrater ved en temperatur på ca 10°C og etter en induksjonstid på 30 minutter Hydratdannelsen førte til øyeblikkelig blokkering av sirkulasjonen av blandingen fluid + hydrater i kretsen

Tilsetning av 0,3 vekt% AAAMPS-kopolymer (60/40) med masse 10⁶, inhiberte dannelsen av metanhydrater fullstendig under trykk- og temperaturbetingelsene for testen etter 24 timers sirkulasjon

30

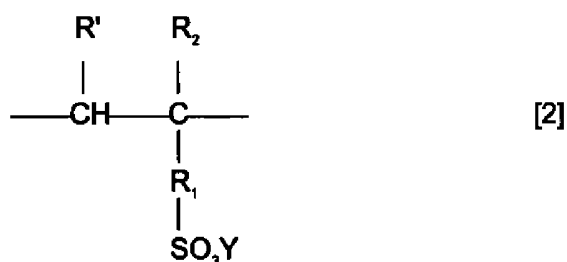
P a t e n t k r a v

1 Fremgangsmåte for å inhibere eller retardere dannelse, vekst og/eller agglomerering av hydrater i et fluid som omfatter vann og en gass, under betingel-
 5 ser hvor hydrater kan dannes fra vannet og gassen, karakterisert ved at det i fluidet inkorporeres minst én vannløselig kopolymer med den generelle formel



som inneholder andeler av type [A] som har den generelle formel

10

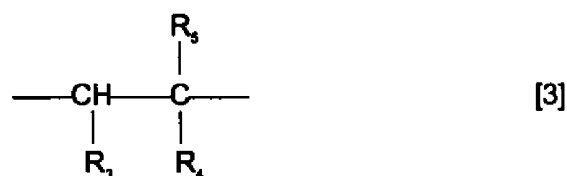


15

hvor R_1 velges fra enkeltbundne, toverdige CH_2 -grupper og toverdige C_6H_4 -grupper, $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$ og $\text{CO-NHR}''$, hvor R'' er en C_2 - til C_{10} -alkylengruppe, R_2 er et
 20 hydrogenatom eller et metylradikal, R' er et hydrogenatom eller et metylradikal og Y er et hydrogenatom, et alkalimetallatom eller en ammoniumgruppe,

[B]-andelene har generell formel

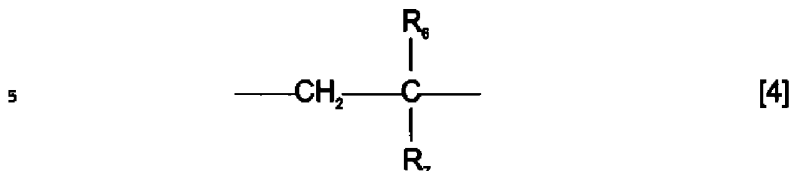
25



30

hvor R_3 er et hydrogenatom eller en COOY -gruppe, hvor Y er et hydrogenatom, et alkalimetall-atom eller en ammoniumgruppe, R_4 velges fra grupper COOY , hvor
 Y er et hydrogenatom, et alkalimetall-atom eller en ammoniumgruppe, grupper CONH_2 og $\text{NR}'\text{-COR}'$, hvor R' representerer et hydrogenatom eller en metylgruppe, og R_4 er et hydrogenatom eller en metylgruppe, og grupper [C] avledet fra hydro-
 fobe monomerer,

[C]-andelene har generell formel



5 hvor R_6 er et hydrogenatom eller en metylgruppe, og R_7 velges fra grupper C_6H_5 ,
 10 $COOR'$, $CONHR'$ eller $CONR'_1R'_2$ og $NR'_1COR'_2$, hvor R'_1 og R'_2 representerer et
 C_1 - C_{30} -alkylradikal eller et C_6 - C_{30} -aryl- eller alkylarylradikal, idet tallene n , m og p
 representerer de respektive andeler av type [A], [B] og [C] i kopolymeren, med det
 forbehold at kopolymeren ikke inneholder heterocykler

15 **2** Fremgangsmåte ifølge krav 1,
 karakterisert ved at i formel [1] har n en verdi på 0,05 til 1, m har en
 verdi på 0 til 0,95 og p har en verdi på 0 til 0,2 for en sum $n+m+p$ som er 1

3 Fremgangsmåte ifølge kravene 1 eller 2,
 20 karakterisert ved at den vannløselige kopolymer har en massemidlere
 molekylmasse på 2 000 til 10 000 000

4 Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 3,
 karakterisert ved at i nevnte kopolymer er andelene [A] avledet fra
 25 minst én forbindelse som velges fra akrylamidometylpropan-sulfonat, metylakryla-
 midometylpropan-sulfonat, vinylsulfonat og styrensulfonat, andelene [B] er avledet
 fra minst én forbindelse som velges fra akrylsyre, metakrylsyre, akrylamid og
 metakrylamid, og andelene [C] er avledet fra minst én forbindelse som velges fra
 C_3 - til C_{14} -alkylmetakrylater, så som nonylmetakrylat

30 **5** Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 4,
 karakterisert ved at den vannløselige kopolymer settes til fluidet i en
 konsentrasjon på 0,05 til 5 vekt% i forhold til vanninnholdet

- 6 Fremgangsmåte ifølge krav 5,
karakterisert ved at konsentrasjonen av den vannløselige kopolymer
0,1 til 2 vekt% i forhold til vanninnholdet
- 5 7 Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 4,
karakterisert ved at den vannløselige polymer anvendes i blanding
med minst én alkohol valgt fra monoalkoholer og polyoler inneholdende 1 til 6
karbonatomer
- 10 8 Fremgangsmåte ifølge krav 7,
karakterisert ved at alkoholen anvendes i en mengde på 0,5 til 20
vekt% i forhold til vannet
- 9 Fremgangsmåte ifølge krav 7 eller 8,
15 karakterisert ved at den vannløselige kopolymer først løses opp i et
vandig-alkoholisk medium i en passende mengde og at løsningen settes til fluidet i
en mengde som tilsvarer en konsentrasjon av kopolymer på 0,05 til 3 vekt% i
forhold til vannet
- 20 10 Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 6,
karakterisert ved at den vannløselige kopolymer anvendes i rent
vann
- 11 Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 6,
25 karakterisert ved at den vannløselige kopolymer anvendes i et salt-
holdig medium