

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/161407 A1

(43) Date de la publication internationale
13 août 2020 (13.08.2020)

(51) Classification internationale des brevets :
C09K 8/52 (2006.01)

FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2020/050110

(22) Date de dépôt international :
24 janvier 2020 (24.01.2020)

Publiée:
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1901151 06 février 2019 (06.02.2019) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeurs : **DELROISSE, Henry** ; ARKEMA FRANCE - CRRRA, Rue Henri Moissan, 69491 PIERRE-BENITE CEDEX (FR). **BARRETO, Gilles** ; ARKEMA FRANCE - CRRRA, Rue Henri Moissan, 69491 PIERRE-BENITE CEDEX (FR).

(74) Mandataire : **PRAS, Jean-Louis** ; 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,

(54) Title: COMPOSITION FOR PREVENTING AGGLOMERATION OF GAS HYDRATES

(54) Titre : COMPOSITION POUR PRÉVENIR L'AGGLOMÉRATION D'HYDRATES DE GAZ

(57) Abstract: The present invention relates to a composition comprising: a) a carrier liquid comprising an alcohol or a mixture of alcohols having a miscibility with water that is less than 500 g L⁻¹, preferably less than 250 g L⁻¹, more preferably less than 150 g L⁻¹, advantageously less than 50 g L⁻¹, and better still less than 10 g L⁻¹, limits included, and b) at least one gas hydrate anti-agglomerant. The invention also relates to a method that limits, or even prevents, agglomeration and/or formation of gas hydrates by using a composition comprising at least one carrier liquid (component a) and at least one gas hydrate anti-agglomerant (component b).

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition comprenant : a) un liquide porteur comprenant un alcool ou un mélange d'alcools présentant une miscibilité à l'eau inférieure à 500 g L⁻¹, de préférence inférieure à 250 g L⁻¹, de préférence encore inférieure à 150 g L⁻¹, avantageusement inférieure à 50 g L⁻¹, mieux encore inférieure à 10 g L⁻¹, bornes incluses, et b) au moins un anti-agglomérant d'hydrates de gaz. L'invention concerne également un procédé permettant de limiter, voire empêcher, l'agglomération et/ou la formation d'hydrates de gaz en utilisant une composition comprenant au moins un liquide porteur (composant a) et au moins un anti-agglomérant d'hydrates de gaz (composant b).



WO 2020/161407 A1

COMPOSITION POUR PRÉVENIR L'AGGLOMÉRATION D'HYDRATES DE GAZ

5 **[0001]** La présente invention concerne le domaine de l'extraction d'hydrocarbures et plus particulièrement le domaine des additifs utilisés pour faciliter l'extraction et le transport desdits hydrocarbures vers la surface.

[0002] Plus spécifiquement, la présente invention concerne une composition ainsi qu'un procédé pour limiter, voire empêcher, l'agglomération et/ou la formation d'hydrates de gaz, 10 lesquels sont couramment connus pour perturber l'écoulement des hydrocarbures dans les conduites d'extraction et de transport desdits hydrocarbures.

[0003] L'extraction d'hydrocarbures, principalement pétrole, gaz, condensats et autres, est aujourd'hui réalisée dans des environnements très divers, et notamment dans des sites off-shores, sous-marins, ou encore dans des sites connaissant des périodes 15 météorologiques froides. Ces divers environnements peuvent souvent conduire à un refroidissement important des fluides extraits au contact des parois froides des conduites de transport.

[0004] On entend par fluides extraits (ou fluides produits, ou fluides de production), les fluides comprenant le pétrole, les gaz, les condensats, l'eau et leurs mélanges. Par pétrole, 20 on entend au sens de la présente invention du pétrole brut, c'est-à-dire non raffiné, provenant d'un gisement.

[0005] Par gaz, on entend au sens de la présente invention des gaz naturels bruts, c'est-à-dire non traités, directement extraits d'un gisement, tels que par exemple des hydrocarbures, comme du méthane, de l'éthane, du propane, du butane, du sulfure 25 d'hydrogène, du dioxyde de carbone et d'autres composés gazeux dans les conditions d'exploitation, ainsi que leurs mélanges. La composition du gaz naturel extrait varie considérablement selon les puits. Ainsi, le gaz peut comprendre des hydrocarbures gazeux, de l'eau et d'autres gaz.

[0006] Par condensats, on entend au sens de la présente invention des hydrocarbures 30 de densité intermédiaire. Les condensats comprennent généralement des mélanges d'hydrocarbures qui sont liquides dans les conditions d'exploitation.

[0007] Il est connu que ces fluides de production comportent le plus souvent une phase aqueuse, en quantité plus ou moins importante. L'origine de cette phase aqueuse peut être endogène et/ou exogène au réservoir souterrain contenant les hydrocarbures, la phase

– 2 –

aqueuse exogène provenant généralement d'une injection d'eau, dite encore eau d'injection.

[0008] L'épuisement des sites anciennement découverts conduit souvent aujourd'hui l'industrie pétrolière et gazière à extraire, notamment sur de nouveaux sites, depuis des profondeurs de plus en plus importantes, sur des sites off-shores et avec des conditions météorologiques toujours plus extrêmes.

[0009] En particulier sur les sites off-shores, les conduites de transport des fluides produits sont souvent disposées sur les fonds marins, à des profondeurs de plus en plus importantes, où la température de l'eau de mer est souvent inférieure à 15°C, plus souvent inférieure à 10°C, voire proche de ou égale à 4°C.

[0010] De manière similaire, il n'est pas rare de trouver des sites d'extraction situés dans des zones géographiques où l'air et/ou l'eau de surface peuvent être à des températures relativement froides, typiquement en dessous de 15°C, voire en-dessous de 10°C. Or, à de telles températures, les fluides produits subissent un refroidissement important lors de leur transport. Ce refroidissement peut être encore amplifié dans le cas d'un arrêt ou d'un ralentissement de production, cas dans lesquels le temps de contact entre les fluides produits et les parois froides de la conduite peut augmenter, souvent considérablement.

[0011] Un des inconvénients directement lié à un abaissement plus ou moins brutal des températures des fluides produits, est la formation de clathrates, également appelés cristaux d'hydrates, hydrates de gaz ou plus simplement hydrates. Le risque de formation de tels hydrates dans les fluides de production, et notamment lors de l'extraction pétrolière, gazière et de condensats, est d'autant plus grand que la température des fluides de production est basse et que la pression de ces fluides est élevée.

[0012] Ces clathrates sont des cristaux solides (semblables à ceux de l'eau sous forme de glace) formés par des molécules d'eau, également nommées « receveur », autour d'une ou plusieurs molécules de gaz, également nommées « invitées », tel que le méthane, l'éthane, le propane, le butane, le gaz carbonique ou l'hydrogène sulfuré.

[0013] La formation et la croissance de ces cristaux sont le plus souvent induites par un abaissement de la température des fluides de production qui sortent chauds des réservoirs géologiques qui les contiennent et qui entrent dans une zone froide. Ces cristaux peuvent croître plus ou moins rapidement et s'agglomérer et peuvent provoquer colmatages ou bouchages des conduites de production, des conduites de transport des hydrocarbures (pétrole, condensats, gaz), des vannes, clapets et autres éléments susceptibles d'être bouchés totalement ou au moins partiellement.

[0014] Ces colmatages/bouchages peuvent conduire à des pertes de production de pétrole, de condensats et/ou de gaz, entraînant des pertes économiques non négligeables, voire très importantes. En effet, ces colmatages et/ou bouchages auront pour conséquence une diminution du débit de production, voire un arrêt de l'unité de production. En cas, de bouchage la recherche de la zone du bouchon et son élimination auront pour conséquence une perte de temps et de profit pour cette unité. Ces colmatages et/ou bouchages peuvent également entraîner des dysfonctionnements sur des éléments de sécurité (vannes de sécurité par exemple).

[0015] Ces problèmes de formation et/ou d'agglomération d'hydrates peuvent également être rencontrés dans de nombreuses autres situations, telles que par exemple au sein des fluides injectés comme l'eau, les boues de forage ou les fluides de complétion, lors d'une opération de maintien de la pression, d'une opération de forage ou d'une opération de complétion.

[0016] Pour diminuer, retarder ou inhiber la formation et/ou l'agglomération d'hydrates, un additif peut être ajouté au fluide de production. Cet additif dénommé « anti-hydrate thermodynamique » (ou « thermodynamic hydrate inhibitor » ou encore « THI » en langue anglaise), est généralement un alcool ou dérivé d'alcool, par exemple du méthanol, ou du glycol, dans les fluides produits contenant le mélange eau/gaz invité(s). Il est aujourd'hui couramment reconnu que l'ajout d'un tel additif permet de déplacer la température d'équilibre de formation des hydrates. Afin d'obtenir une efficacité acceptable, environ 30% en poids d'alcool, par rapport à la quantité d'eau, sont généralement introduits. Cependant, la toxicité des alcools ou dérivés d'alcools et la grande quantité d'additif utilisé conduisent de plus en plus les industriels à adopter une quatrième approche

[0017] Une autre solution consiste à ajouter un additif à faible dosage, appelé LDHI (« Low Dosage Hydrate Inhibitor » en langue anglaise) dans les fluides produits comprenant le mélange eau/gaz invité(s). Cet additif est également appelé anti-hydrate et est introduit à un faible dosage, généralement compris entre 0,1% et 4% en poids, par rapport au poids de l'eau, étant entendu que des quantités supérieures ou inférieures sont bien entendu possibles. Deux types d'additifs anti-hydrates sont actuellement connus, les anti-agglomérants et les anti-hydrates cinétiques également appelés inhibiteurs cinétiques d'hydrate.

[0018] Les anti-agglomérants ne sont pas des inhibiteurs de la formation des cristaux d'hydrates, ceux sont des agents de surfaces possédant la propriété de disperser les cristaux en s'adsorbant dessus, ce qui par conséquent empêche lesdits cristaux d'hydrates de s'agglomérer entre eux. L'adsorption des anti-agglomérants sur les cristaux rend ces

derniers lipophiles, ce qui permet de les disperser facilement dans la phase liquide hydrocarbonée. Les cristaux d'hydrates ainsi dispersés ne peuvent plus colmater les canalisations de transport des fluides de production pétrolière et gazière, augmentant ainsi la production, en particulier l'extraction de pétrole et de gaz.

5 **[0019]** Compte-tenu du milieu d'exploitation (océans, mers), il est de plus en plus fréquent que les anti-agglomérants doivent également présenter une faible écotoxicité, une biodégradabilité satisfaisante et une bioaccumulation faible. Selon les recommandations de CEFAS (Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science) en accord avec l'OSPAR (Oslo-Paris Commission), pour qu'un additif soit vert, c'est-à-dire compatible avec
10 l'environnement, il faut qu'il remplisse deux des trois conditions suivantes :

- 1) Présenter une écotoxicité (LC50 (effets létaux) et EC 50 (effets toxiques) supérieure à 10 mg L⁻¹ ;
- 2) Présenter une biodégradabilité (OCDE 306) en milieu marin supérieure à 60% ; et
- 3) Présenter une bioaccumulation (Log Pow) (OCDE 117) inférieure ou égale à 3 ou sa
15 masse molaire supérieure à 700 g mol⁻¹.

[0020] D'autres pays imposent également 2 de ces conditions sur 3 pour les additifs employés dans la production pétrolière et gazière comme par exemple les inhibiteurs de corrosion, les anti-hydrates cinétiques, les anti-agglomérants, les anti-dépôts minéraux, les désémulsionnants, les déshuilants, les additifs anti-mousse, les inhibiteurs et dispersants
20 de paraffine, les inhibiteurs et dispersants d'asphaltènes, les piègeurs (« scavengers » en langue anglaise) d'hydrogène sulfuré.

[0021] Les anti-agglomérants sont efficaces lorsqu'une phase liquide d'hydrocarbures est présente en contact avec une phase aqueuse circulant dans les canalisations de transport de fluides de production pétrolière et gazière. Généralement, la fraction en eau doit être
25 inférieure à 50%. Dans le cas contraire, la dispersion d'hydrate devient trop visqueuse pour pouvoir être transportée.

[0022] Pour la production de gaz et d'hydrocarbures liquides ayant un ratio eau/hydrocarbures liquides élevé, la faible proportion d'hydrocarbures liquides rend très difficile l'utilisation d'anti-agglomérants pour prévenir l'agglomération des hydrates de gaz.

30 **[0023]** Pour permettre l'utilisation d'additifs anti-agglomérants pour des champs de gaz, des champs avec des fractions en eaux élevées et avec de faibles proportions en hydrocarbures liquides, une méthode de prévention de l'agglomération des hydrates de gaz a été développée. Elle consiste à ajouter à l'ensemble de fluides à traiter présents dans les canalisations un hydrocarbure raffiné ou un hydrocarbure produit, recyclé et conditionné,
35 avec un anti-agglomérant ou un dispersant pour augmenter la fraction en condensat et ainsi

diminuer la fraction en eau. Une telle méthode est bien connue de l'homme du métier et est par exemple décrite dans les brevets US5816280, US5877361 et US9988568.

[0024] Le document US9988568 divulgue un mélange d'un hydrocarbure raffiné et d'un anti-agglomérant. On observe cependant une instabilité du mélange, l'antiagglomérant étant peu miscible/soluble dans l'hydrocarbure raffiné ou dans l'hydrocarbure produit.

[0025] Il subsiste par conséquent, un réel besoin de développer une composition permettant de prévenir et/ou retarder et/ou empêcher l'agglomération des hydrates de gaz plus particulièrement lorsque la fraction d'eau (« water cut » en langue anglaise) est supérieure à environ 40%, de préférence supérieurs à 50%, en volume par rapport au volume total de phase liquide.

[0026] Un autre objectif est de développer une composition respectant les recommandations de CEFAS, ou tout au moins, au moins une (1), de préférence au moins deux (2), de préférence encore trois (3) des conditions environnementales citées ci-dessus.

[0027] Il a maintenant été découvert que les objectifs précités sont atteints en totalité ou au moins en partie grâce à la présente invention dont la description suit. D'autres objectifs encore apparaîtront à la lumière de ladite description.

[0028] Ainsi, et selon un premier aspect, la présente invention a pour objet une composition comprenant :

- a) un liquide porteur comprenant un alcool ou un mélange d'alcools présentant une miscibilité à l'eau inférieure à 500 g L⁻¹, de préférence inférieure à 250 g L⁻¹, de préférence encore inférieure à 150 g L⁻¹, avantageusement inférieure à 50 g L⁻¹, mieux encore inférieure à 10 g L⁻¹, bornes incluses, et
- b) au moins un anti-agglomérant d'hydrates de gaz.

[0029] Dans la composition selon la présente invention, il doit être compris que le liquide porteur est de préférence peu miscible à l'eau, toutefois une miscibilité supérieure à 500 g.L⁻¹ pourrait être envisagée, ceci se faisant cependant au détriment de la quantité d'alcool qui serait ainsi éliminée avec la phase aqueuse.

[0030] Dans la présente invention la miscibilité est mesurée à température ambiante et à pression ambiante par mesure de la concentration de l'espèce concernée dans l'eau lorsque les deux phases sont en contact à l'équilibre, au moyen de méthodes de dosages diverses comme par exemple la gravimétrie, titrimétrie, spectrophotométrie, chromatographie.

[0031] Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, le liquide porteur comprend au moins un alcool comportant un (1) ou plusieurs groupes hydroxyles sur une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire, ramifiée ou cyclique. La chaîne

hydrocarbonée comporte généralement de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 3 à 26 atomes de carbone, de préférence encore de 5 à 22 atomes de carbone. Le(s) groupe(s) hydroxyle peuvent être en position(s) terminale(s) et/ou sur tous les autres carbones de la chaîne hydrocarbonée, c'est-à-dire que les fonctions hydroxyle peuvent être
5 indépendamment les unes des autres des fonctions hydroxyle primaires, secondaires ou tertiaires.

[0032] Selon un mode de réalisation préféré, le liquide porteur comprend au moins un alcool comportant de 1 à 3 fonctions hydroxyle, de préférence 1 ou 2 fonctions hydroxyle, de préférence encore 1 fonction hydroxyle et de 6 à 12 atomes de carbone. Selon un autre
10 mode de réalisation préféré, le liquide porteur comprend au moins un alcool de formule brute $C_8H_{18}O$.

[0033] Selon un mode de réalisation tout particulièrement préféré, le liquide porteur comprend au moins un alcool choisi parmi octan-1-ol, octan-2-ol, octan-3-ol, octan-4-ol, 2-méthylheptan-1-ol, 2-méthylheptan-4-ol, 5-méthylheptan-1-ol, 5-méthylheptan-2-ol,
15 4-méthylheptan-2-ol, 4-méthylheptan-4-ol, 2-méthylheptan-4-ol, 2-éthylhexan-1-ol, 4-éthylhexan-1-ol, 3-éthylhexan-2-ol, 3-éthylhexan-3-ol, 4-éthylhexan-2-ol, 2-éthyl-2-méthylpentan-1-ol, 2-éthyl-3-méthylpentan-1-ol, 2-éthyl-4-méthylpentan-1-ol, 2-éthyl-3-méthylpentan-1-ol, 3-éthyl-2-méthylpentan-1-ol, 3-éthyl-2-méthylpentan-2-ol, 3-éthyl-4-méthylpentan-2-ol, 3-éthyl-2-méthylpentan-3-ol, 2-propylpentan-1-ol, 2,2-diméthylhexan-1-
20 ol, 2,4-diméthylhexan-2-ol, 2,5-diméthylhexan-1-ol, 3,4-diméthylhexan-2-ol, 3,5-diméthylhexan-2-ol, 4,4-diméthylhexan-2-ol, 4,5-diméthylhexan-2-ol, 4,5-diméthylhexan-3-ol, 5,5-diméthylhexan-1-ol, 5,5-diméthylhexan-3-ol, 6-méthylheptan-2-ol, 2-méthylheptan-3-ol, 2,3-diméthylheptan-2-ol, 2,3-diméthylhexan-3-ol, 5,5-diméthylhexan-2-ol, 3-méthylheptan-2-ol, 4-méthylheptan-3-ol, 2,4-diméthylhexan-3-ol, 2,5-diméthylhexan-2-ol, 3,4-diméthylhexan-3-ol, 3,5-diméthylhexan-3-ol, 4-méthylheptan-1-ol, 2-méthylheptan-2-ol, 3-méthylheptan-4-ol, 5-méthylheptan-3-ol, 2,2-diméthylhexan-3-ol, 2,5-diméthylhexan-3-ol, 4-éthylhexan-3-ol, 2-éthyl-2,3-diméthylbutan-1-ol, 2,2,3-triméthylpentan-1-ol, 2,2,3-triméthylpentan-3-ol, 2,3,4-triméthylpentan-3-ol, 2,2,4-triméthylpentan-1-ol, 2,4,4-triméthylpentan-1-ol, 3,4,4-triméthylpentan-1-ol, et 3,4,4-triméthylpentan-2-ol.

[0034] De préférence encore, le liquide porteur comprend au moins un alcool choisi parmi octan-1-ol, octan-2-ol, octan-3-ol, octan-4-ol, 2-éthylhexan-1-ol, 4-éthylhexan-1-ol, 3-éthylhexan-2-ol, 3-éthylhexan-3-ol, 4-éthylhexan-2-ol, et 2-éthyl-2-méthylpentan-1-ol, et de manière tout particulièrement préférée, le liquide porteur comprend au moins un alcool choisi parmi octan-1-ol, octan-2-ol et 2-éthylhexan-1-ol, de préférence entre toutes le liquide
35 porteur comprend de l'octan-2-ol.

[0035] Le liquide porteur peut être ajouté au fluide de production dans une proportion pour permettre d'obtenir une fraction d'eau de 90% ou moins, mieux de 85% ou moins, mieux encore de 80% ou moins, mieux encore de 75% ou moins, mieux encore de 70% ou moins, mieux encore de 65% ou moins, mieux encore de 60% ou moins, mieux encore de 55% ou
5 moins, mieux encore de 50% ou moins, mieux encore de 45% ou moins, mieux encore de 40% ou moins, mieux encore de 35% ou moins, mieux encore de 30% ou moins, mieux encore de 25% ou moins, mieux encore de 20% ou moins, exprimée en volume de phase aqueuse par rapport au volume total de liquide. Le liquide porteur est préférentiellement ajouté dans une proportion permettant d'obtenir une fraction d'eau de 50% ou moins.

[0036] Au sens de la présente invention, le liquide porteur représente la phase « huile », c'est-à-dire la phase peu miscible à l'eau, qui se présente comme un « moyen de transport » pour les hydrates. Les hydrates dans le liquide porteur sont sous forme de boues de sorte que la viscosité globale du milieu reste faible, lesdites boues pouvant être
10 aisément transportées dans les diverses canalisations, sans que les cristaux d'hydrates formés ne s'agglomèrent sous forme d'agrégats de taille plus importante.

[0037] Comme indiqué précédemment, la composition selon l'invention comprend au moins un anti-agglomérant b) qui peut être choisi parmi les anti-agglomérants bien connus de l'homme du métier et par exemple et de manière non limitative parmi ceux cités par
15 exemple dans les documents WO2017089723, WO2017089724, US9988568. Selon un mode de réalisation préféré, les anti-agglomérants sont choisis parmi les polyesteramines et les polyesteramines quaternisées.

[0038] D'autres exemples de composés qui peuvent être utilisés comme composant b) dans le cadre de la présente invention comprennent, de manière non limitative, un ou plusieurs composés, y compris leurs mélanges, choisis parmi :

25 * les composés oxazolidinium, tels que ceux décrits dans US8134011,

* les carboxy-alkylesters, tels que ceux décrits dans (US201900382360, et US201000087338,

* les composés porteurs de groupement ammonium quaternaire avec des groupes alkyles, alkyles éthoxylés et des groupes esters gras, tels que ceux décrits dans
30 US8034748, ou avec des groupes alkyle ayant des substitutions alcoxyle, amide et ester, tels que ceux décrits dans US7323609,

* les composés alkylammonium quaternaires, tels que ceux décrits par exemple dans US20040167040, US20080293597, US20120161070, US20120157351, US6379294, US7183240, et les composés zwitterioniques, tels que ceux décrits dans US6015929,

35 * les composés phosphonium quaternaires, bétaine, amide, amino-alcool, sulphonium,

oxide d'amine, tels que ceux décrits dans US7264653, US 200200038063, US6102986, US5879561, US5648575, US6214091 et US6436877,

* les composés aminés à liaisons éther, tels que ceux décrits dans US6444852,

* les esters, comme par exemple le succinate de tétrapropylène-N,N-dibutylamino-N-
5 éthyle, comme décrit par exemple dans US7615102,

* les diamines alcoxylées, tels que celles décrites dans US6331508,

* les polymères ou copolymères solubles dans l'eau à base alcoyle, tels que ceux décrits dans US5426258,

* les amino-acides, tels que ceux décrits dans US5331105,

10 * les composés amphiphiles non-ioniques ou anioniques ou à paires d'ions, tels que ceux décrits dans US5244878, US4973775, US20080064611,

* les amines organiques et leurs sels, comme décrit dans US20120078021,

* les dérivés de pipérazine, tels que ceux décrits dans US20100222239,

* les rhamnolipides, tels que ceux décrits dans WO2010111226,

15 * les esters d'acide citrique ou dérivés de citramide, tels que ceux décrits dans WO2010101477,

* les produits de réaction d'huile polymérisée insaturée et d'amino-alcool, tels que ceux décrits dans US5958844,

* les alkylglycosides, tels que ceux décrits dans EP0526929, les alkylaryl-acides
20 sulfoniques et leurs sels de métal alcalin ou d'ammonium, tels que ceux décrits dans EP0457375, les acides esters pyroglutamiques, tels que ceux décrits dans US20120088942 et US20090043146,

* les sels d'amine tertiaire, tels que ceux décrits dans US20120190893, et

* les produits de réaction entre acide organique et amine organique, comme décrit par
25 exemple dans WO2013048365.

[0039] Selon encore un autre mode de réalisation préféré de la présente invention, l'anti-
agglomérant b) comprend une ou plusieurs polyesteramines et/ou polyesteramines
quaternisées, et notamment comprend une ou plusieurs polyesteramines et/ou
polyesteramines quaternisées, pouvant être obtenues par la condensation par
30 estérification :

- d'un acide dicarboxylique, ou dérivé de celui-ci, et

- d'au moins une amine alcoxylée choisie parmi :

• un dérivé de (alkyl)alcanolamine ou du produit de quaternarisation partielle ou totale
dudit dérivé de (alkyl)alcanolamine, et

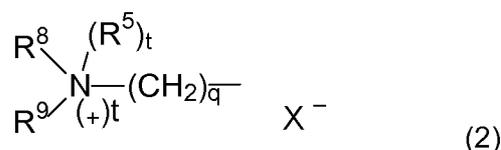
35 • une amine grasse alcoxylée ou du produit de quaternarisation partielle ou totale de

— 10 —

encore plus préférablement entre 1 et 4, bornes incluses,

- chaque groupe R^{10} , indépendamment les uns des autres, représente R^7 ou un groupe $R^1-(G)_y$,

- R^7 est choisi parmi un groupe hydrocarbyle ayant 1 à 7, de préférence 1 à 6 atomes de carbone, plus préférablement 1 à 4 atomes de carbone, un groupe aryle ou arylalkyle (par exemple, un groupe phényle ou naphthyle), un groupe de formule $H-(OA'')_v$ (dans laquelle v représente un entier compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 10, plus préférablement entre 1 et 6, et encore plus préférablement entre 1 et 4, limites incluses, et OA'' est un groupe alkylénoxy contenant 2 à 4 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone, plus préférablement 2 atomes de carbone), $HO(CH_2)_q$ et un groupe de formule (2) :



dans laquelle

- R^5 , X et t sont tels que définis ci-dessus,

- R^8 et R^9 , identiques ou différents, sont choisis parmi un groupe hydrocarbyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone et q est un entier de 1 à 10, de préférence de 2 à 6, limites incluses, et de manière préférée entre toutes q est 2 ou 3,

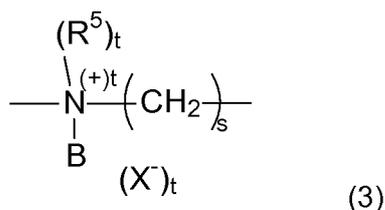
- ou bien R^8 et R^9 , conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, forment un cycle à 5, 6 ou 7 sommets, comportant facultativement un ou plusieurs hétéroatome(s) choisi(s) parmi oxygène, azote et soufre,

- R^1 est choisi parmi un groupe hydrocarbyle ayant 8 à 24 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, plus préférablement 12 à 24 atomes de carbone, et un groupe de formule $R^4-O-(A'O)_w-T$, dans laquelle R^4 est un groupe hydrocarbyle ayant 8 à 24 atomes de carbone, de préférence 12 à 24 atomes de carbone, w représente un entier dans la plage de 0 à 20, de préférence de 0 à 10, plus préférablement de 0 à 6, et encore plus préférablement de 0 à 4, $A'O$ est un groupe alkylénoxy contenant 2 à 4 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone, plus préférablement 2 atomes de carbone ; et T représente un groupe alkylène comportant de 1 à 6 atomes de carbone, bornes incluses, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, de manière préférée entre toutes 2 ou 3 atomes de carbone,

- y est un entier de 0 à 5, de préférence de 0 à 3, plus préférablement y est 0 ou 1, encore plus préférablement y est 0, et

G représente un groupe de formule (3) :

— 11 —



dans laquelle :

- R⁵, X et t sont tels que définis ci-dessus,
- B est choisi parmi un groupe alkyle en C₁-C₄, aryle et arylalkyle (par exemple phényle, phénylalkyle, tel que benzyle), et
- s est 1, 2 ou 3, de préférence 2 ou 3,

étant entendu que si plus d'une variable de même dénomination est présente dans le composé de formule (1), celles-ci peuvent être identiques ou différentes, indépendamment les unes des autres.

[0041] Selon encore un autre mode de réalisation, parmi le ou les anti-agglomérants b) de formule (1) ci-dessus, on préfère ceux pour lesquels :

- R² représente une chaîne hydrocarbonée ayant de 1 à 10, de préférence de 2 à 6, et de manière préférée entre toutes, 4 atomes de carbone, limites incluses,
- lorsque R¹⁰ est R⁷, R⁷ représente un groupe hydrocarbyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence 1 à 2 atomes de carbone et de manière préférée entre toutes R⁷ est méthyle,
- lorsque R¹⁰ est R¹-(G)_y-, y = 0 et R¹ représente un groupe hydrocarbyle ayant 8 à 24 atomes de carbone, de préférence 12 à 24 atomes de carbone,
- QO représente le radical éthoxy,
- p, q₁, q₂, q₃, q₄, R⁵ et X sont tels que définis précédemment et
- t est égal à 0 ou 1, de préférence t est égal à 0.

[0042] Dans la présente description, et sauf indication contraire, « hydrocarbyle » désigne une chaîne hydrocarbyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

[0043] La composition selon la présente invention comprend généralement entre 0,01% et 90%, de préférence entre 0,01% et 75%, de préférence encore entre 0,01% et 50%, plus préférentiellement entre 0,01% et 40% en poids, plus préférentiellement encore entre 0,01% et 20% en poids, mieux entre 0,01% et 10% en poids, mieux encore entre 0,01% et 5% en poids et typiquement entre 0,01% et 4% d'anti-agglomérant b) en poids par rapport au poids total de la composition (total des composants a) + b)), toutes les plages de valeurs ci-dessus s'entendant bornes incluses.

[0044] Dans le liquide porteur a), le ou les alcools peu(ven)t être présent(s) en quantité allant de 1% à 100% en volume, bornes incluses, de préférence de 20% à 100%, de

préférence encore de 50% à 100%, mieux encore de 75% à 100%, avantageusement de 90% à 100%, bornes incluses.

[0045] La composition selon la présente invention peut aussi comprendre un ou plusieurs autres additifs communément employés dans les productions pétrolières et gazières, comme par exemple ceux choisis parmi les inhibiteurs de corrosion, les anti-hydrates cinétiques, les anti-dépôts minéraux, les désémulsionnants, les déshuilants, les additifs anti-mousse, les inhibiteurs et dispersants de paraffine, les inhibiteurs et dispersants d'asphaltènes, les piègeurs (« scavengers » en langue anglaise) d'hydrogène sulfuré et de mercaptans, les inhibiteurs de traînée ou de friction (« drag reducer » en langue anglaise) et autres colorants, arômes, conservateurs, si nécessaire ou si souhaité.

[0046] En particulier, la composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs solvants organiques. De préférence, le ou les solvants organiques, présents dans la composition selon l'invention, sont choisis de manière non limitative parmi les alcools en C₁ à C₄, les glycols, les éthers de glycol, les cétones et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi le méthanol, l'éthanol, l'iso-propanol, le n-butanol, l'iso-butanol, l'éthylène glycol (ou mono-éthylèneglycol), le 1,2-propylène glycol, le 1,3-propylène glycol, l'hexylène glycol, le butylglycol, l'éthylène glycol dibutyl éther, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, la diisobutylcétone, la N-méthylpyrrolidone, la cyclohexanone, les xylènes, le toluène, et les mélanges de plusieurs glycols, par exemple éthylèneglycol, butylglycol et autres.

[0047] Les compositions peuvent aussi inclure d'autres moyens d'inhiber les hydrates de gaz comme des inhibiteurs thermodynamiques et des inhibiteurs cinétiques d'hydrates. Si des mélanges d'inhibiteurs d'hydrates de gaz sont utilisés, ces mélanges peuvent être ajoutés concomitamment et/ou avant et/ou après l'injection de la composition selon la présente invention. L'inhibiteur cinétique d'hydrates est par exemple choisi, de manière non limitative, parmi les polymères dont le motif de répétitif comprend au moins une fonction amide, par exemple les polymères obtenus par polymérisation d'un ou plusieurs monomères choisis parmi la vinylpyrrolidone (VP), le vinylcaprolactame (VCap), l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-alkylacrylamide, le N-alkylméthacrylamide, le N,N-dialkylacrylamide, le N,N-dialkylméthacrylamide, le N,N-dialkylaminoalkylacrylamide, le N,N-dialkylaminoalkylméthacrylamide, ainsi que leurs sels (halogénures, sulfonates, sulfates, carbonates et autres) d'alkylammonium quaternaires, ainsi que leurs mélanges avec au moins une polyéthéramine de poids moléculaire en poids (M_w) supérieur à 100 g mol⁻¹, de préférence supérieur à 200 g mol⁻¹ et présentant au moins deux fonctions

amines secondaires et/ou tertiaires et/ou au moins un polyéther de poids moléculaire en poids (M_w) supérieur à 60 g mol⁻¹, de préférence supérieur à 100 g mol⁻¹, bornes incluses.

[0048] Ainsi, et selon un autre aspect préféré, la présente invention a pour objet une composition comprenant :

- 5 a) un liquide porteur comprenant un alcool ou un mélange d'alcools présentant une miscibilité à l'eau inférieure à 500 g L⁻¹, de préférence inférieure à 250 g L⁻¹, de préférence encore inférieure à 150 g L⁻¹, avantageusement inférieure à 50 g L⁻¹, mieux encore inférieure à 10 g L⁻¹, bornes incluses,
- b) au moins un anti-agglomérant d'hydrates de gaz, et
- 10 c) au moins un inhibiteur cinétique.

[0049] Dans une telle composition, les composants a), b) et c) sont tels que définis précédemment. La quantité d'inhibiteur cinétique est généralement comprise entre 0,01% et 40% en poids, de préférence entre 0,01% et 20% en poids, de préférence entre 0,01% et 10% en poids, plus préférentiellement entre 0,01% et 5% en poids et mieux encore entre
15 0,01% et 4% en poids par rapport au poids total de la composition, bornes incluses.

[0050] Selon un mode de réalisation, le liquide porteur a) et l'anti-agglomérant b) ne doivent pas préférentiellement interférer ou réagir avec le ou les autres additifs présents dans la composition selon l'invention, et en particulier avec les éventuels inhibiteurs de corrosion, inhibiteurs de dépôts ou autres additifs chimiques de production pouvant être
20 utilisés.

[0051] Selon encore un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'anti-agglomérant ne forme pas d'émulsion ou de mousse lorsqu'il est stocké ou lors de son utilisation.

[0052] Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne un procédé permettant de limiter, voire empêcher, l'agglomération et/ou la formation d'hydrates de gaz en utilisant
25 une composition de l'invention, comprenant un liquide porteur et un anti-agglomérant, comme définie précédemment.

[0053] Le procédé de la présente invention implique de mettre en contact un mélange d'eau et de liquide porteur avec un composé anti-agglomérant approprié. Lorsqu'une quantité suffisante d'anti-agglomérant est utilisée, la formation de bouchon d'hydrates de gaz est inhibée. En absence d'une telle quantité, la formation d'un bouchon d'hydrates de gaz n'est pas inhibée.
30

[0054] L'anti-agglomérant peut être injecté dans le champ de production en étant au préalable mélangé avec le liquide porteur ou bien indépendamment du liquide porteur. De même, le liquide porteur peut être injecté dans le champ de production en étant au préalable
35 mélangé avec l'anti-agglomérant ou bien indépendamment de l'anti-agglomérant.

[0055] La quantité appropriée d'anti-agglomérant nécessaire à l'inhibition de la formation d'un bouchon d'hydrate est déterminée pour chaque système particulier en fonction de la température, pression, composition de l'eau en sel(s), la proportion d'eau et d'huile et la composition du gaz. Ainsi, le composé anti-agglomérant, est utilisé en quantité allant de
5 préférence de 0,01% à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,01% à 8% en poids, plus préférentiellement encore de 0,01% à 5%, typiquement de 0,01% à 4% en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse dans le fluide de production, les plages de valeurs ci-dessus s'entendant bornes incluses.

[0056] Le procédé de la présente invention permet d'inhiber la formation d'hydrates quel
10 que soit la nature de l'hydrocarbure ou du mélange d'hydrocarbures. Le procédé est particulièrement efficace pour les gaz légers ou avec un point d'ébullition bas, comme les gaz hydrocarbonés de 1 à 5 carbones et les mélanges de ces gaz, à conditions ambiantes. Des exemples non-limitatifs de ces gaz sont le méthane, éthane, propane, n-butane, iso-butane, iso-pentane et leurs mélanges. Les hydrocarbures peuvent aussi inclure par
15 exemple d'autres composés pouvant par exemple être le dioxyde de carbone (CO₂), le sulfure d'hydrogène (H₂S) le diazote (N₂) et les autres composés couramment rencontrés lors de la production pétrolière et gazière.

[0057] La composition peut être introduite dans le fluide de production de manière continue, discontinue, régulièrement ou non, ou de manière temporaire, en une ou plusieurs
20 fois. L'introduction de la composition est généralement effectuée en amont de la zone à risque de présence d'hydrates, que ce soit en surface, en tête de puits ou en fond de puits.

[0058] Il peut être utile ou avantageux d'introduire également, avant, après et/ou pendant l'injection de la composition selon l'invention un ou plusieurs auxiliaires d'injection, bien connus de l'homme du métier, et par exemple, et de manière non limitative, ceux choisis
25 parmi les hydrocarbures, raffinés ou non, tels qu'essence, diesel, gas-oil, kérosène et autres.

[0059] Un autre avantage de la composition de la présente invention réside dans le fait que le liquide porteur peut être facilement séparé des autres phases gazeuses et aqueuses. La phase gazeuse est séparée de la phase liquide porteur pouvant comprendre des
30 hydrates dispersés et une phase aqueuse. Les hydrates sont séparés du liquide porteur en les dissociant par chauffage et/ou abaissement de la pression et l'eau présente dans le liquide porteur est séparée en rompant l'émulsion eau-dans-huile et ou l'émulsion huile-dans-eau pouvant s'être formée. Le liquide porteur contenant l'anti-agglomérant est récupéré et recyclé, en totalité ou au moins en partie, pour être réinjecté dans les
35 installations de production pour limiter, voire empêcher, l'agglomération et/ou la formation

d'hydrates de gaz. La séparation gaz-liquide et les séparations hydrates/liquide peuvent être effectuées dans n'importe quel ordre. Il est également possible d'ajouter le liquide porteur non recyclé, l'anti-agglomérant ainsi que les autres additifs cités précédemment, et notamment l'inhibiteur d'hydrates (composant c) cité précédemment) dans le liquide porteur recyclé pour maintenir l'inhibition en cas de perte de ces produits par transfert dans l'eau.

[0060] Selon encore un autre avantage, les composés de la composition mis en œuvre dans le cadre de la présente invention respectent au moins une (1), de préférence au moins deux (2), voire toutes les trois (3) conditions environnementales citées précédemment et notamment une biodégradabilité supérieure à 60% (OCDE 306), une écotoxicité (LC50 ou EC50) supérieure ou égale à 10 mg.L⁻¹, ainsi qu'une bioaccumulation (logPow) inférieure ou égale à 3 selon OCDE 117.

[0061] L'invention apparaîtra plus clairement au moyen des exemples suivants, qui sont présentées à titre d'illustration uniquement, sans aucune intention de limiter la portée de la protection recherchée définie par les revendications annexées. Dans l'ensemble de la description, des exemples et des revendications, toutes les plages de valeurs doivent être entendues comme étant « limites incluses » (c'est-à-dire que les limites sont incluses dans lesdites plages), sauf indication contraire spécifique.

EXEMPLES

[0062] Dans l'exemple qui suit, toutes les quantités sont indiquées en pourcentage en poids par rapport au poids total de la composition, à moins d'une autre indication.

[0063] La stabilité du mélange liquide porteur et anti-agglomérant a été testée avec l'anti-agglomérant Inipol® AH 81, disponible auprès de la société ARKEMA France, dans deux liquides porteurs différents : un liquide porteur selon l'invention et un liquide porteur comparatif qui est un hydrocarbure raffiné conforme à l'enseignement du brevet US9988568.

[0064] Pour chacun des essais, 1 gramme d'Inipol® AH 81 sont ajoutés à 19 grammes de liquide porteur, sous agitation à température ambiante. Les systèmes sont agités pendant 30 minutes puis l'agitation est arrêtée. La stabilité des systèmes est alors suivie pendant 24 heures à température ambiante. Les critères sont basés sur le temps de sédimentation de l'anti-agglomérant dans le liquide porteur. On observe visuellement la séparation des phases : si l'anti-agglomérant se sépare en moins d'une heure, la stabilité du mélange est notée « - - ». Si l'anti-agglomérant se sépare entre 1h et 24h, elle est notée « - » et, si l'anti-agglomérant se sépare après plus de 24h elle est notée « + ». Les résultats sont présentés dans le Tableau 1 ci-dessous :

-- Tableau 1 --

Liquide porteur	Stabilité
2-octanol	+
Kerdane	--

[0065] Le 2-octanol est un alcool de la composition conforme à la présente invention et est fourni par la société Arkema. Le Kerdane est un hydrocarbure raffiné, utilisé ici à titre
5 de liquide porteur comparatif, commercialisé par la société Total.

[0066] Il est ainsi clairement établi un avantage par rapport à l'art antérieur, en ce que la composition selon la présente invention présente une meilleure stabilité. La composition selon l'invention présente une stabilité améliorée par rapport à une composition renfermant le même anti-agglomérant mais dans un liquide porteur différent de celui utilisé dans la
10 composition de la présente invention. Ainsi le risque de perte d'anti-agglomérant et de bouchage est réduit.

Exemple 2 : Test d'anti-agglomération de la composition selon l'invention

[0067] L'efficacité de la composition précédente d'Inipol® AH 81 dans le 2-octanol a été
15 déterminée sur un fluide modèle représentant un fluide de production comprenant du tétrahydrofurane (THF). Les hydrates de THF se forment à pression atmosphérique et sont régulièrement utilisés pour détecter l'efficacité de composés candidats comme anti-agglomérant d'hydrates de gaz.

[0068] Le fluide modèle comprend :

- 20 - 60% en poids de phase aqueuse constituée d'un mélange d'eau déminéralisée et de tétrahydrofurane (THF) dans un ratio 1:1, et
- 40% en poids de 2-octanol.

[0069] La température d'équilibre thermodynamique de formation d'hydrate de ce fluide modèle est de 2°C à pression atmosphérique. En d'autres termes, les hydrates de THF se
25 forment à des températures inférieures ou égales à 2°C.

[0070] L'efficacité anti-agglomérante de la composition anti-hydrates est mesurée à -10°C pour un dosage à 1% en poids d'anti-agglomérant par rapport au poids total de composition (anti-agglomérant + 2-octanol).

[0071] Le dispositif expérimental, notamment décrit par M.L. Zanota et coll. (« Hydrate Plug Prevention by Quaternary Ammonium Salts », *Energy & Fuel*, **19**(2), (2005), 584-590),
30 est composé d'un moteur qui impose un mouvement d'oscillation à un rack. Le rack contient 12 tubes en verre borosilicaté, ayant un diamètre de 17 mm et une hauteur de 60 mm.

[0072] Chaque tube est fermé et contient le mélange décrit ci-dessus ainsi qu'une bille en acier inox 316L de diamètre 0,8 cm. La bille permet d'agiter le mélange, d'observer visuellement l'agglomération des cristaux d'hydrates et constitue une amorce de cristallisation.

5 **[0073]** Le rack est immergé dans un bain thermostaté, comprenant un mélange eau/éthylèneglycol (1/1), dont la température varie entre -30°C et +30°C grâce à un variostat de marque Huber.

[0074] Les différents échantillons sont soumis à des cycles de refroidissement et réchauffement gérés par le variostat programmable. Les vitesses de descente en
10 température sont définies et programmées. Le variostat est muni de deux sondes de température, interne et externe, reliées à un ordinateur permettant de suivre et d'enregistrer la température.

[0075] Les tubes ainsi préparés sont placés dans un bain thermostaté à une température de +20°C et sous agitation. La température est ensuite abaissée à -10°C. À cette
15 température, l'oscillation est maintenue pendant 20 heures (on observe visuellement le mouvement des billes dans les tubes) avant d'être arrêtée. Après deux heures d'arrêt à -10°C, l'agitation est redémarrée, et on observe de nouveau le mouvement des billes dans les tubes.

[0076] L'efficacité de la composition est ensuite évaluée visuellement en observant le
20 mouvement des billes dans les tubes. Si les billes circulent, le produit testé est efficace. À l'inverse, si les billes restent bloquées, ou si des cristaux d'hydrates sont collés sur la paroi du tube, le produit testé n'est pas un bon anti-agglomérant. Plus le nombre de billes bloquées est important, moins le produit est efficace. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2 suivant :

25

-- Tableau 2 --

	<i>Nombre de billes bloquées après 20h d'agitation</i>	<i>Nombre de billes bloquées après 2h d'arrêt</i>
Inipol® AH 81 + 2-octanol	0/3	0/3

[0077] Les résultats ci-dessus montrent que la composition selon la présente invention est efficace en tant qu'agent anti-agglomérant.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Composition comprenant :
- a) un liquide porteur comprenant un alcool ou un mélange d'alcools présentant une miscibilité à l'eau inférieure à 500 g L⁻¹, de préférence inférieure à 250 g L⁻¹, de préférence encore inférieure à 150 g L⁻¹, avantageusement inférieure à 50 g L⁻¹, mieux encore inférieure à 10 g L⁻¹, bornes incluses, et
- 10 b) au moins un anti-agglomérant d'hydrates de gaz.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le liquide porteur comprend au moins un alcool comportant un (1) ou plusieurs groupes hydroxyles sur une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire, ramifiée ou cyclique, ladite chaîne
- 15 hydrocarbonée comportant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 3 à 26 atomes de carbone, de préférence encore de 5 à 22 atomes de carbone.
3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle le liquide porteur comprend au moins un alcool comportant de 1 à 3 fonctions hydroxyle, de
- 20 préférence 1 ou 2 fonctions hydroxyle, de préférence encore 1 fonction hydroxyle et de 6 à 12 atomes de carbone.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le liquide porteur comprend au moins un alcool de formule brute C₈H₁₈O.
- 25
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le liquide porteur comprend au moins un alcool choisi parmi octan-1-ol, octan-2-ol, octan-3-ol, octan-4-ol, 2-éthylhexan-1-ol, 4-éthylhexan-1-ol, 3-éthylhexan-2-ol, 3-éthylhexan-3-ol, 4-éthylhexan-2-ol, et 2-éthyl-2-méthylpentan-1-ol, et de manière tout
- 30 particulièrement préférée, le liquide porteur comprend au moins un alcool choisi parmi octan-1-ol, octan-2-ol et 2-éthylhexan-1-ol, de préférence entre toutes le liquide porteur comprend de l'octan-2-ol.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans
- 35 laquelle ledit au moins un anti-agglomérant b) comprend une ou plusieurs polyesteramines et/ou polyesteramines quaternisées.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit au moins un anti-agglomérant b) comprend une ou plusieurs polyesteramines et/ou polyesteramines quaternisées obtenues par condensation par estérification :
- d'un acide dicarboxylique, ou dérivé de celui-ci, et
 - 5 - d'au moins une amine alcoylée choisie parmi :
 - un dérivé de (alkyl)alcanolamine ou du produit de quaternarisation partielle ou totale dudit dérivé de (alkyl)alcanolamine, et
 - une amine grasse alcoylée ou du produit de quaternarisation partielle ou totale de ladite amine grasse alcoylée,
- 10 suivie d'une étape éventuelle de quaternisation.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant entre 0,01% et 90%, de préférence entre 0,01% et 75%, de préférence encore entre 0,01% et 50%, plus préférentiellement entre 0,01% et 40% en poids, plus préférentiellement
- 15 encore entre 0,01% et 20% en poids, mieux entre 0,01% et 10% en poids, mieux encore entre 0,01% et 5% en poids et typiquement entre 0,01% et 4% d'anti-agglomérant b) en poids, par rapport au poids total de la composition (total des composants a) + b)), bornes incluses.
- 20 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre un ou plusieurs autres additifs choisis parmi les inhibiteurs de corrosion, les anti-hydrates cinétiques, les anti-dépôts minéraux, les désémulsionnants, les déshuilants, les additifs anti-mousse, les inhibiteurs et dispersants de paraffine, les inhibiteurs et dispersants d'asphaltènes, les piègeurs d'hydrogène sulfuré et de mercaptans, les
- 25 inhibiteurs de traînée ou de friction et autres colorants, arômes, et conservateurs.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant :
- a) un liquide porteur comprenant un alcool ou un mélange d'alcools présentant une
 - 30 miscibilité à l'eau inférieure à 500 g L⁻¹, de préférence inférieure à 250 g L⁻¹, de préférence encore inférieure à 150 g L⁻¹, avantageusement inférieure à 50 g L⁻¹, mieux encore inférieure à 10 g L⁻¹, bornes incluses,
 - b) au moins un anti-agglomérant d'hydrates de gaz, et
 - c) au moins un inhibiteur cinétique.

11. Composition selon la revendication 10, dans laquelle l'inhibiteur cinétique est choisi parmi les polymères obtenus par polymérisation d'un ou plusieurs monomères choisis parmi la vinylpyrrolidone (VP), le vinylcaprolactame (VCap), l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-alkylacrylamide, le N-alkylméthacrylamide, le N,N-dialkylacrylamide, le N,N-dialkylméthacrylamide, le N,N-dialkylaminoalkylacrylamide, le N,N-dialkylaminoalkylméthacrylamide, ainsi que leurs sels d'alkylammonium quaternaires, ainsi que leurs mélanges avec au moins une polyétheramine de poids moléculaire en poids (M_w) supérieur à 100 g mol^{-1} , de préférence supérieur à 200 g mol^{-1} et présentant au moins deux fonctions amines secondaires et/ou tertiaires et/ou au moins un polyéther de poids moléculaire en poids (M_w) supérieur à 60 g mol^{-1} , de préférence supérieur à 100 g mol^{-1} , bornes incluses.

12. Procédé permettant de limiter, voire empêcher, l'agglomération et/ou la formation d'hydrates de gaz en utilisant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant au moins un liquide porteur (composant a) et au moins un anti-agglomérant d'hydrates de gaz (composant b).

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'anti-agglomérant est injecté dans le champ de production en étant au préalable mélangé avec le liquide porteur ou bien indépendamment du liquide porteur.

14. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le liquide porteur est injecté dans le champ de production en étant au préalable mélangé avec l'anti-agglomérant ou bien indépendamment de l'anti-agglomérant.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, dans lequel le composé anti-agglomérant est utilisé en quantité allant de 0,01% à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,01% à 8% en poids, plus préférentiellement encore de 0,01% à 5%, typiquement de 0,01% à 4% en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse dans le fluide de production, les plages de valeurs ci-dessus s'entendant bornes incluses.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lequel le liquide porteur est séparé en rompant l'émulsion eau-dans-huile et ou huile-dans-eau formée, ainsi qu'en dissociant les hydrates et dans lequel le liquide porteur contenant l'anti-agglomérant est récupéré et recyclé, en totalité ou au moins en partie, pour être réinjecté dans les installations de production.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2020/050110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09K 8/52</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014105764 A1 (NALCO CO [US]) 03 July 2014 (2014-07-03) page 2, paragraph 0005 - page 7, paragraph 0039 page 29, paragraph 00145 - page 35, paragraph 00162; claims 1-19	1-16
X	WO 2016122783 A1 (ECOLAB USA INC [US]) 04 August 2016 (2016-08-04) page 2, paragraph 0010 - page 5, paragraph 0027 page 8, paragraph 0040; claims 1-26	1-16
X	WO 2017089724 A1 (CECA SA [FR]) 01 June 2017 (2017-06-01) cited in the application page 6, line 10 - page 7, line 32 page 11, line 17 - line 33; claims 1-12	1-16
X	WO 2010045523 A1 (NALCO CO [US]; CONRAD PETER G [US] ET AL.) 22 April 2010 (2010-04-22) page 3, line 3 - line 16 page 6, line 9 - line 30; claims 1-10	1-16
A	WO 2015015211 A1 (M I DRILLING FLUIDS UK LTD [GB]) 05 February 2015 (2015-02-05) the whole document	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 May 2020		Date of mailing of the international search report 12 May 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Nemes, Csaba A. Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2020/050110

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2014105764	A1	03 July 2014	AU	2013370592	A1	21 May 2015
				BR	112015012300	A2	11 July 2017
				EP	2938604	A1	04 November 2015
				US	2016362595	A1	15 December 2016
				WO	2014105764	A1	03 July 2014
WO	2016122783	A1	04 August 2016	AU	2015380352	A1	17 August 2017
				EP	3250783	A1	06 December 2017
				US	2016222277	A1	04 August 2016
				WO	2016122783	A1	04 August 2016
WO	2017089724	A1	01 June 2017	EP	3380579	A1	03 October 2018
				FR	3044321	A1	02 June 2017
				US	2018346790	A1	06 December 2018
				WO	2017089724	A1	01 June 2017
WO	2010045523	A1	22 April 2010	AR	073897	A1	09 December 2010
				AU	2009305650	A1	22 April 2010
				AU	2016202902	A1	26 May 2016
				BR	PI0920581	A2	29 December 2015
				CA	2740371	A1	22 April 2010
				EG	26127	A	11 March 2013
				EP	2352805	A1	10 August 2011
				NZ	592108	A	24 February 2012
				PL	2352805	T3	30 January 2015
				US	2010099814	A1	22 April 2010
				US	2015119299	A1	30 April 2015
				WO	2010045523	A1	22 April 2010
				WO	2015015211	A1	05 February 2015
BR	112015029589	A2	25 July 2017				
CA	2912507	A1	05 February 2015				
GB	2516862	A	11 February 2015				
US	2016186033	A1	30 June 2016				
WO	2015015211	A1	05 February 2015				

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09K8/52 ADD.</p>		
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>		
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p>		
<p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09K</p>		
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>		
<p>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2014/105764 A1 (NALCO CO [US]) 3 juillet 2014 (2014-07-03) page 2, alinéa 0005 - page 7, alinéa 0039 page 29, alinéa 00145 - page 35, alinéa 00162; revendications 1-19 -----	1-16
X	WO 2016/122783 A1 (ECOLAB USA INC [US]) 4 août 2016 (2016-08-04) page 2, alinéa 0010 - page 5, alinéa 0027 page 8, alinéa 0040; revendications 1-26 -----	1-16
X	WO 2017/089724 A1 (CECA SA [FR]) 1 juin 2017 (2017-06-01) cité dans la demande page 6, ligne 10 - page 7, ligne 32 page 11, ligne 17 - ligne 33; revendications 1-12 -----	1-16
	-/--	
<p><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</p>		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>		
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p>		
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>	
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p> <p style="text-align: center;">1 mai 2020</p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p style="text-align: center;">12/05/2020</p>
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p style="text-align: center;">Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p style="text-align: center;">Nemes, Csaba A.</p>

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2010/045523 A1 (NALCO CO [US]; CONRAD PETER G [US] ET AL.) 22 avril 2010 (2010-04-22) page 3, ligne 3 - ligne 16 page 6, ligne 9 - ligne 30; revendications 1-10	1-16
A	----- WO 2015/015211 A1 (M I DRILLING FLUIDS UK LTD [GB]) 5 février 2015 (2015-02-05) le document en entier -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2020/050110

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014105764 A1	03-07-2014	AU 2013370592 A1	21-05-2015
		BR 112015012300 A2	11-07-2017
		EP 2938604 A1	04-11-2015
		US 2016362595 A1	15-12-2016
		WO 2014105764 A1	03-07-2014
WO 2016122783 A1	04-08-2016	AU 2015380352 A1	17-08-2017
		EP 3250783 A1	06-12-2017
		US 2016222277 A1	04-08-2016
		WO 2016122783 A1	04-08-2016
WO 2017089724 A1	01-06-2017	EP 3380579 A1	03-10-2018
		FR 3044321 A1	02-06-2017
		US 2018346790 A1	06-12-2018
		WO 2017089724 A1	01-06-2017
WO 2010045523 A1	22-04-2010	AR 073897 A1	09-12-2010
		AU 2009305650 A1	22-04-2010
		AU 2016202902 A1	26-05-2016
		BR PI0920581 A2	29-12-2015
		CA 2740371 A1	22-04-2010
		EG 26127 A	11-03-2013
		EP 2352805 A1	10-08-2011
		NZ 592108 A	24-02-2012
		PL 2352805 T3	30-01-2015
		US 2010099814 A1	22-04-2010
		US 2015119299 A1	30-04-2015
		WO 2010045523 A1	22-04-2010
WO 2015015211 A1	05-02-2015	AU 2014298215 A1	03-12-2015
		BR 112015029589 A2	25-07-2017
		CA 2912507 A1	05-02-2015
		GB 2516862 A	11-02-2015
		US 2016186033 A1	30-06-2016
		WO 2015015211 A1	05-02-2015