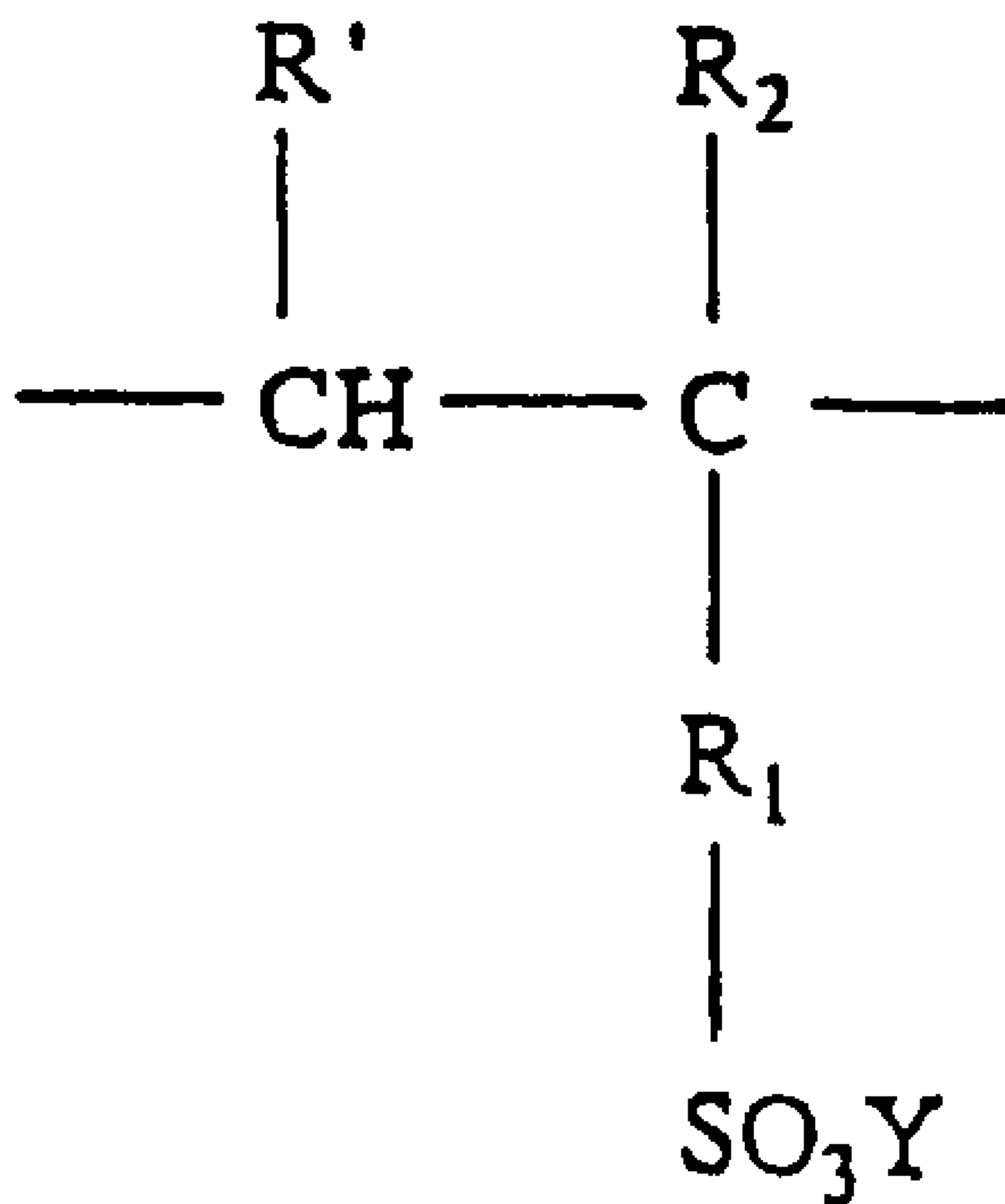




(22) Date de dépôt/Filing Date: 1997/02/06
 (41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1997/08/08
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2006/05/09
 (30) Priorités/Priorities: 1996/02/07 (96 01 584) FR;
 1996/04/04 (96 04 392) FR

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10L 3/00* (2006.01),
E21B 37/06 (2006.01), *C10L 3/10* (2006.01),
C09K 8/52 (2006.01)
 (72) Inventeurs/Inventors:
 DURAND, JEAN-PIERRE, FR;
 SINQUIN, ANNE, FR;
 VELLY, MARIE, FR
 (73) Propriétaire/Owner:
 INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE POUR INHIBER OU RETARDER LA FORMATION, LA CROISSANCE ET/OU
 L'AGGLOMERATION DES HYDRATES
 (54) Title: PROCESS FOR INHIBITING OR DELAYING HYDRATES FORMATION, GROWTH AND/OR
 AGGLOMERATION



[2]

(57) Abrégé/Abstract:

L'invention décrit un procédé pour inhiber ou retarder la formation, la croissance et/ou l'agglomération des hydrates au sein d'un fluide comprenant de l'eau et des gaz, par addition d'un copolymère hydrosoluble ne contenant pas d'hétérocycle, mais contenant au moins un groupement sulfonate. Le copolymère est introduit en général à une concentration de 0,05% à 5% en masse par rapport à la teneur en eau du milieu. Le copolymère peut encore être utilisé en mélange avec un alcool (monoalcool ou polyol). Les proportions sont alors en général de 0,5 à 20% en masse d'alcool par rapport à la teneur en eau, pour 0,05 à 3% en masse de copolymère par rapport à la teneur en eau du milieu.

PRECIS DE DIVULGATION

L'invention décrit un procédé pour inhiber ou retarder la formation, la croissance et/ou l'agglomération des hydrates au sein d'un fluide comprenant de l'eau et des gaz, par addition d'un copolymère hydrosoluble ne contenant pas d'hétérocycle, mais contenant au moins un groupement sulfonate.

Le copolymère est introduit en général à une concentration de 0,05% à 5% en masse par rapport à la teneur en eau du milieu.

Le copolymère peut encore être utilisé en mélange avec un alcool (monoalcool ou polyol). Les proportions sont alors en général de 0,5 à 20% en masse d'alcool par rapport à la teneur en eau, pour 0,05 à 3% en masse de copolymère par rapport à la teneur en eau du milieu.

PROCEDE POUR INHIBER OU RETARDER LA FORMATION, LA CROISSANCE ET/OU L'AGGLOMERATION DES HYDRATES.

L'invention concerne un procédé pour inhiber ou retarder la formation, la croissance ou/et l'agglomération des hydrates de gaz naturel, de gaz de pétrole ou d'autres gaz, par utilisation d'au moins un additif. Les gaz qui forment des hydrates peuvent notamment comprendre au moins un hydrocarbure choisi parmi le méthane, l'éthane, l'éthylène, le propane, le propène, le n-butane et l'iso-butane, et éventuellement de l'H₂S et/ou du CO₂.

Ces hydrates se forment lorsque l'eau se trouve en présence de gaz, soit à l'état libre, soit à l'état dissous dans une phase liquide, telle qu'un hydrocarbure liquide, et lorsque la température atteinte par le mélange notamment d'eau, de gaz et éventuellement d'hydrocarbures liquides, tels que de l'huile, devient inférieure à la température thermodynamique de formation des hydrates, cette température étant donnée pour une composition des gaz connue et lorsque leur pression est fixée.

La formation d'hydrates peut être redoutée, notamment dans l'industrie pétrolière et gazière, pour lesquelles les conditions de formation d'hydrates peuvent être réunies. En effet, pour diminuer le coût de production du pétrole brut et du gaz, tant au point de vue des investissements qu'au point de vue de l'exploitation, une voie envisagée, notamment en production en mer, est de réduire, voire de supprimer, les traitements appliqués au brut ou au gaz à transporter du gisement à la côte et notamment de laisser toute ou une partie de l'eau dans le fluide à transporter. Ces traitements en mer s'effectuent en général sur une plate-forme située en surface à proximité du gisement, de manière que l'effluent, initialement chaud, puisse être traité avant que les conditions thermodynamiques de formation des hydrates ne soient atteintes du fait du refroidissement de l'effluent avec l'eau de mer.

Cependant, comme cela arrive pratiquement, lorsque les conditions thermo-dynamiques requises pour former des

hydrates sont réunies, l'agglomération des hydrates entraîne le blocage des conduites de transport par création de bouchons qui empêchent tout passage de pétrole brut ou de gaz.

5 La formation de bouchons d'hydrates peut entraîner un arrêt de la production et provoquer ainsi des pertes financières importantes. De plus, la remise en service de l'installation, surtout s'il s'agit de production ou de transport en mer, peut être longue, car la décomposition des hydrates formés est très difficile à réaliser. En effet, lorsque la production d'un gisement sous-marin
10 de gaz naturel ou de pétrole et de gaz comportant de l'eau atteint la surface du sol marin et est ensuite transportée au fond de la mer, il arrive, par l'abaissement de la température de l'effluent produit, que les conditions thermodynamiques soient réunies pour que des hydrates se forment, s'agglomèrent et bloquent les
15 conduites de transfert. La température au fond de la mer peut être, par exemple, de 3 ou 4°C.

Des conditions favorables à la formation d'hydrates peuvent aussi être réunies de la même façon à terre, pour des conduites pas (ou pas assez profondément) enfouies dans le sol terrestre,
20 lorsque par exemple la température de l'air ambiant est froide.

Pour éviter ces inconvénients, on a cherché, dans l'art antérieur, à utiliser des produits qui, ajoutés au fluide, pourraient agir comme inhibiteurs en abaissant la température thermodynamique de formation des hydrates. Ce sont notamment
25 des alcools, tels que le méthanol, ou des glycols, tels que le mono-le di- ou le tri-éthylèneglycol. Cette solution est très onéreuse car la quantité d'inhibiteurs à ajouter peut atteindre 10 à 40 % de la teneur en eau et ces inhibiteurs sont difficiles à récupérer complètement.

30 On a également préconisé l'isolation des conduites de transport, de manière à éviter que la température du fluide transporté n'atteigne la température de formation des hydrates

dans les conditions opératoires. Une telle technique est, elle aussi, très coûteuse.

On a encore décrit l'utilisation d'additifs capables de modifier le mécanisme de formation des hydrates, puisque, au lieu de s'agglomérer rapidement les uns aux autres et de former des bouchons, les hydrates formés se dispersent dans le fluide sans s'agglomérer et sans obstruer les conduites. On peut citer à cet égard : la demande de brevet EP-A-323774 au nom de la demanderesse, qui décrit l'utilisation de composés amphiphiles non-ioniques choisis parmi les esters de polyols et d'acides carboxyliques, substitués ou non-substitués, et les composés à fonction imide ; la demande de brevet EP-A-323775, également au nom de la demanderesse, qui décrit notamment l'utilisation de composés appartenant à la famille des diéthanolamides d'acides gras ou de dérivés d'acides gras ; le brevet US-A-4956593 qui décrit l'utilisation de composés tensioactifs tels que des phosphonates organiques, des esters phosphates, des acides phosphoniques, leurs sels et leurs esters, des polyphosphates inorganiques et leurs esters, ainsi que des polyacrylamides et des polyacrylates ; et la demande de brevet EP-A-457375, qui décrit l'utilisation de composés tensioactifs anioniques, tels que les acides alkylarylsulfoniques et leurs sels de métaux alcalins.

Des composés amphiphiles obtenus par réaction d'au moins un dérivé succinique choisi dans le groupe formé par les acides et les anhydrides polyalkénylsucciniques sur au moins un monoéther de polyéthylèneglycol ont également été proposés pour réduire la tendance à l'agglomération des hydrates de gaz naturel, de gaz de pétrole ou d'autres gaz (demande de brevet EP-A-582507).

Par ailleurs, on a également préconisé l'utilisation d'additifs capables d'inhiber ou de retarder la formation et/ou la croissance des hydrates. On peut citer à cet égard la demande de brevet EP-A-536950, qui décrit l'utilisation de dérivés de la tyrosine, la

demande internationale WO-A-9325798, qui décrit l'utilisation de composés homopolymères et copolymères de la N-vinyl-2-pyrrolidone et leurs mélanges, la demande internationale WO-A-9412761 et le brevet US-A-5432292 qui décrivent l'utilisation de
 5 la poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), de l'hydroxyéthyl-cellulose et de leurs mélanges ou d'un terpolymère à base de N-vinyl-2-pyrrolidone, d' ϵ -vinyl-caprolactame et de diméthyl-aminoéthyl-méthacrylate commercialisé sous le nom de GAFFIX VC-713*. La demande internationale WO-A-9519408 décrit plus
 10 généralement l'utilisation de polymères aliphatiques contenant des N-hétérocycles carbonylés dans des formulations complexes. Il en est de même de la demande internationale WO-A-9532356, qui décrit notamment l'utilisation de terpolymères à base de N-vinyl-2-pyrrolidone, d'acrylamido-méthyl-propane-sulfonate et
 15 d'acrylamide. Enfin, la demande internationale WO-A-9517579 décrit l'utilisation de dérivés ammonium, sulfonium et phosphonium alkylés.

On a maintenant découvert que, contrairement à l'enseignement de la demande internationale WO-A-9532356,
 20 certains copolymères hydrosolubles ne contenant pas d'hétérocycles et chargés négativement, permettent, à de faibles concentrations, d'inhiber ou de retarder la formation, la croissance et/ou l'agglomération des hydrates de gaz naturel, de gaz de pétrole ou d'autres gaz, avec une efficacité très nettement
 25 supérieure aux composés précédemment décrits.

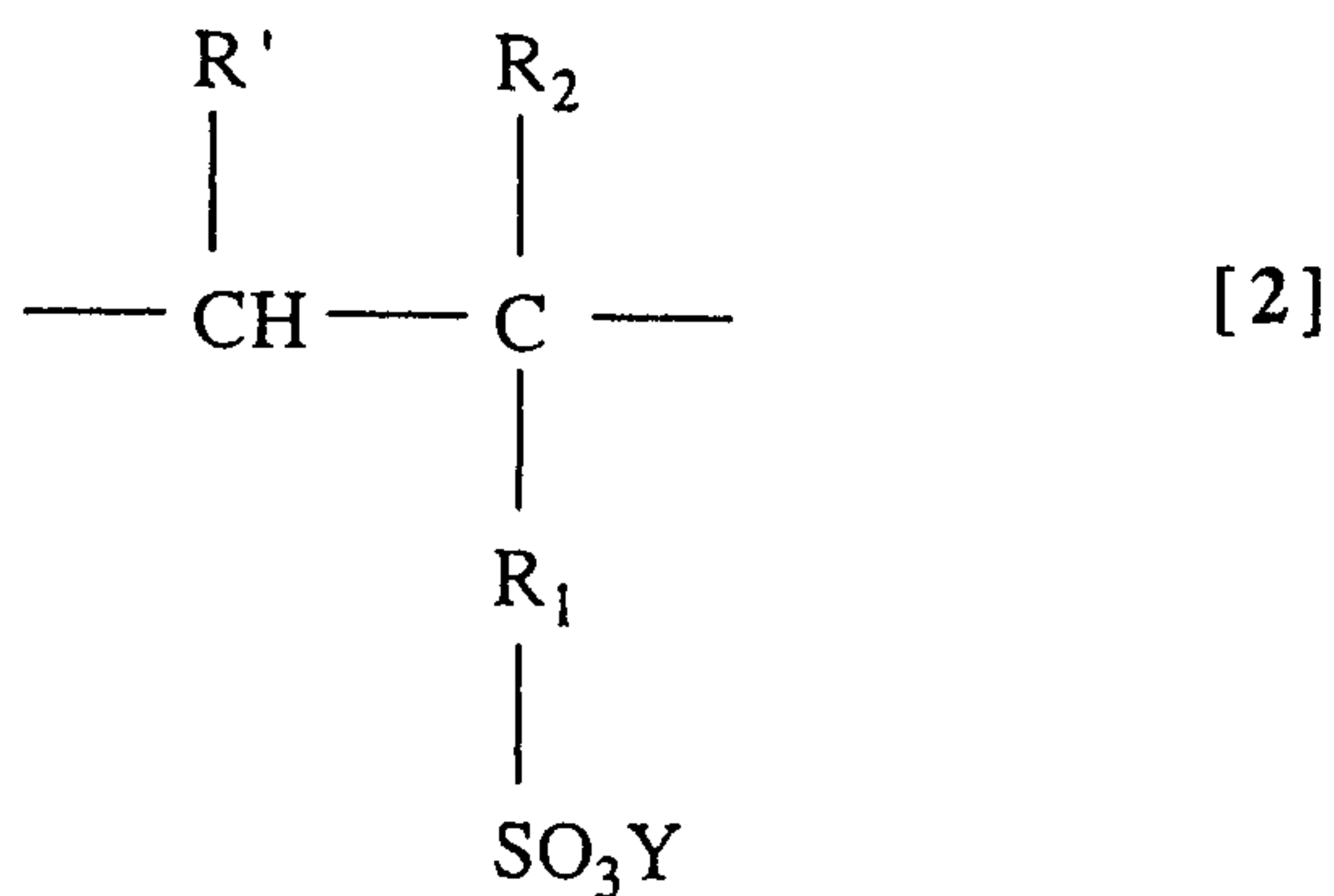
Ainsi, l'invention propose un procédé pour inhiber ou retarder la formation, la croissance et/ou l'agglomération des hydrates au sein d'un fluide comprenant de l'eau et un gaz, dans des conditions où des hydrates peuvent se former (à partir d'eau
 30 et de gaz), caractérisé en ce qu'on incorpore audit fluide au moins un copolymère hydrosoluble de formule générale :



* (marque de commerce)

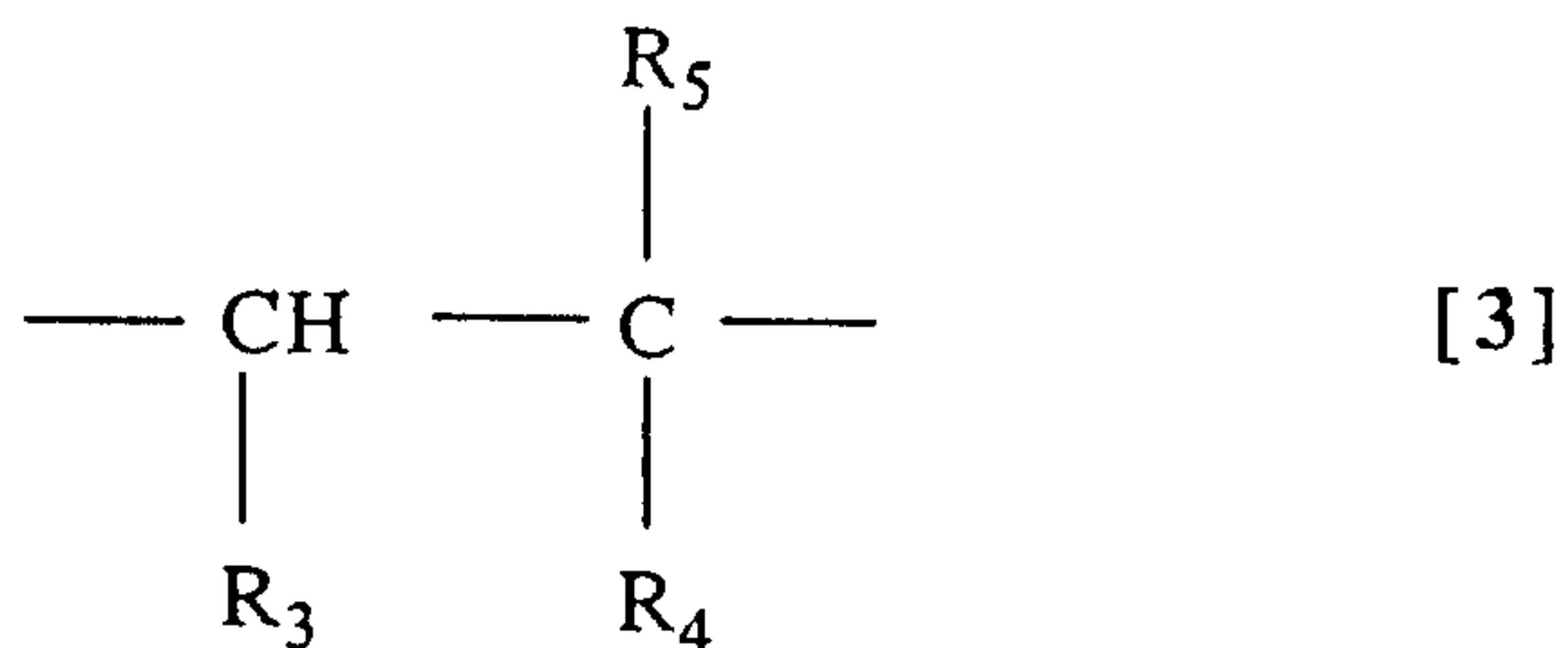
dans laquelle les motifs de type [A] contiennent au moins un groupement sulfonate, les motifs de type [B] sont issus de monomères hydrophiles et les motifs de type [C] de monomères hydrophobes. Les motifs [A], [B] et [C] sont définis comme suit :

5 * les motifs [A] répondent à la formule générale



10 dans laquelle R₁ est choisi parmi la liaison simple, les groupements divalents CH₂ et les groupements divalents C₆H₄, CONHC(CH₃)₂-CH₂ et CO-NHR'', avec R'' un groupement de type alkylène de C₂ à C₁₀, R₂ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R' est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et Y est un atome d'hydrogène, un atome de métal alcalin ou un
15 groupement ammonium;

* les motifs [B] répondent à la formule générale

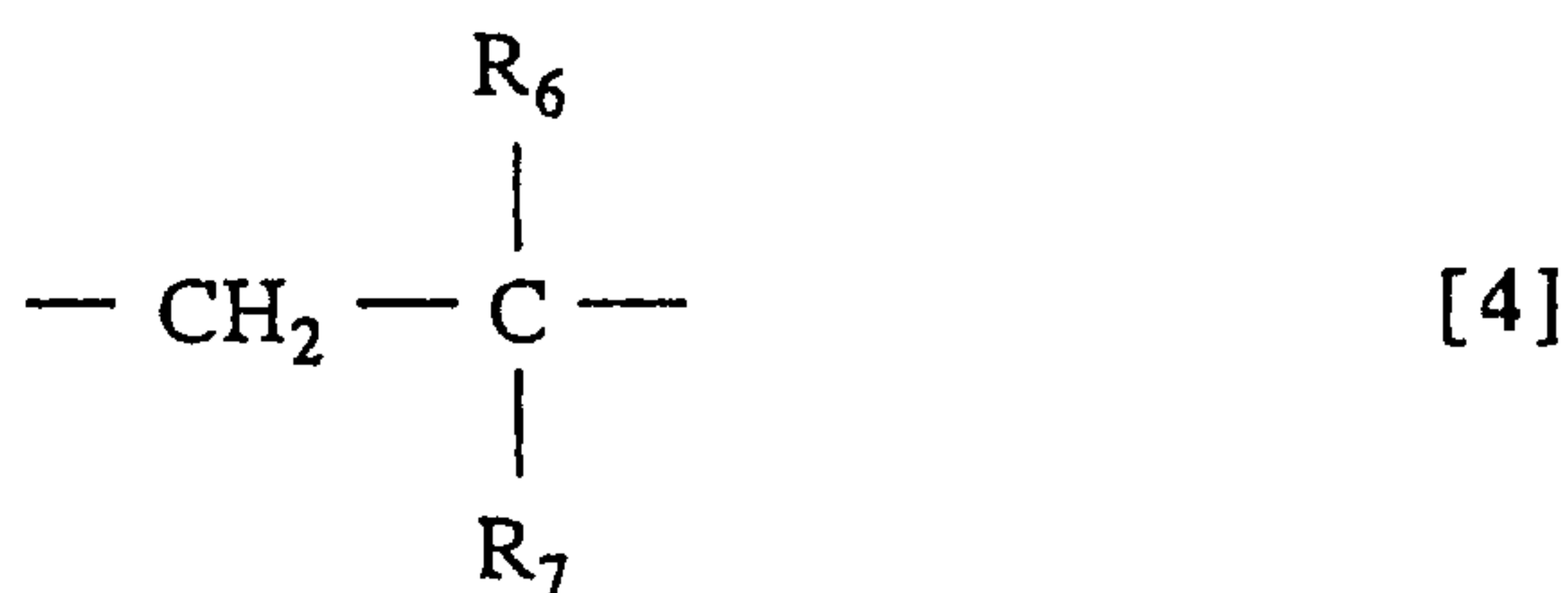


6

dans laquelle R₃ est un atome d'hydrogène ou un groupement COOY où Y est un atome d'hydrogène, un atome de métal alcalin ou un groupement ammonium, R₄ est choisi parmi les groupements COOY où Y est un atome d'hydrogène, un atome de métal alcalin ou un groupement ammonium, les groupements CONH₂ et NR'-COR', où R' représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, et R₅ est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ; et

* les motifs [C] répondent à la formule générale

10



20

dans laquelle R₆ est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et R₇ est choisi parmi les groupements C₆H₅, COOR'₁, CONHR'₁ ou CONR'₁R'₂ et NR'₁COR'₂ où R'₁ et R'₂ représentent un radical alkyle de C₁-C₃₀ de préférence de C₃-C₁₄, aryle ou alkyl-aryle de C₆-C₃₀.

30

Le copolymère utilisé comme additif dans le procédé de l'invention peut comporter au moins un motif de type [A], au moins un motif de type [B] et éventuellement au moins un motif de type [C]. Les proportions des différents monomères définis dans l'invention varient de 5 à moins de 100% en mole pour le ou les motifs [A], de plus de 0 à 95% en mole pour le ou les motifs [B] et de 0 à 20% en mole pour le ou les motifs de type [C]. Ainsi, dans la formule [1], pour une somme n+m+p égale à 1, la valeur de n peut être de 0,05 à 1, celle de m de plus de 0 à 0,95 et celle de p de 0 à 0,2.

Les copolymères décrits ci-dessus peuvent avoir une masse moléculaire moyenne en poids de 2 000 à 10 000 000.

Parmi les copolymères préférés dans la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on peut citer ceux dans lesquels les motifs [A] dérivent d'au moins un composé choisi parmi l'acrylamido-méthyl-propane-sulfonate, le méthacrylamido-méthyl-propane-sulfonate, le vinyl-sulfonate et le styrène-sulfonate ; les motifs [B] dérivent d'au moins un composé choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide et le méthacrylamide et les motifs [C] dérivent d'au moins un composé choisi parmi les méthacrylates d'alkyle de C₃ à C₁₄, comme le méthacrylate de nonyle.

Dans le procédé de l'invention, les copolymères tels que décrits ci-dessus peuvent être ajoutés dans le fluide à traiter seuls ou sous forme de mélanges de deux ou plusieurs copolymères, par exemple de deux copolymères. Les deux copolymères ainsi utilisés en mélange peuvent différer par exemple par la nature des motifs d'au moins un type et/ou par une composition différente en au moins un motif et/ou par leur masse moléculaire. Les mélanges en toutes proportions d'au moins deux copolymères peuvent être ajoutés dans le fluide à traiter à des concentrations allant en général de 0,05 à 5 % en masse, de préférence de 0,1 à 2 % en masse, par rapport à l'eau.

Par ailleurs, les copolymères préconisés comme additifs dans l'invention peuvent être mélangés à un ou plusieurs alcools (monoalcools ou polyols) renfermant par exemple de 1 à 6 atomes de carbone, plus particulièrement le mono-, le di- ou le tri-éthylèneglycol, l'éthanol ou le méthanol, ce dernier étant l'alcool préféré. Cet alcool (ou ces alcools) est (sont) ajouté(s) en général en des proportions allant de 0,5 à 20% en masse, de préférence de 1 à 10% en masse par rapport à l'eau présente dans le fluide à traiter. Le (ou les) copolymère(s) considérés dans l'invention peuvent être alors préalablement dissous en milieu

hydro-alcoolique et ensuite ajoutés au milieu à traiter, de façon à obtenir des concentrations finales en copolymères allant en général de 0,05 à 3% en masse, de préférence de 0,1 à 1% en masse par rapport à l'eau présente dans le fluide à traiter. La
5 présence dans le milieu d'additif(s) cinétique(s) tels que les polymères préconisés dans l'invention et d'alcool(s) tels que par exemple le méthanol, permet par leurs actions conjuguées d'obtenir des retards à la formation des hydrates extrêmement satisfaisants et ce, d'une part, en diminuant les quantités
10 d'additifs utilisés (alcools et polymères) et d'autre part, - et surtout - en permettant d'opérer dans une gamme de températures beaucoup plus basses.

Les copolymères hydrosolubles considérés dans l'invention peuvent être utilisés soit en milieu eau pure, par exemple dans
15 de l'eau de condensation, soit en milieu salin, par exemple dans de l'eau de production.

L'invention sera mieux comprise à la lecture des expérimentations suivantes, nullement limitatives, menées en présence d'hydrates de THF. Les exemples 4 à 12 sont donnés à
20 titre comparatif et ne font pas partie de l'invention.

Exemple 1

La procédure expérimentale de sélection des additifs est menée sur des hydrates de tétrahydrofuranne (THF). Une
25 solution eau pure/THF (80/20 en masse) forme des hydrates sous pression atmosphérique à 4°C (*Kinetic Inhibitors of Natural Gas Hydrates*, Sloan, E.D. et al.; 1994).

Le dispositif utilisé est constitué de tubes de diamètre 16 mm, dans lesquels sont introduits 8 ml d'une solution aqueuse à
30 20 % en masse de THF contenant éventuellement l'additif à tester. On introduit dans chaque tube une bille en verre d'un diamètre

de 8 mm, afin d'assurer un brassage correct de la solution. Les tubes sont placés sur un agitateur rotatif, qui tourne à 20 tours/min.. Ce dernier est placé dans une enceinte réfrigérée à 2°C.

- 5 Le principe de ce test est de déterminer le temps de latence précédant la formation des hydrates. Ce temps de latence correspond à l'intervalle mesuré entre le moment où les tubes sont introduits dans l'enceinte réfrigérée et le moment où on observe la formation des hydrates (apparition d'un trouble).
- 10 Chaque série de tests est menée en présence d'un mélange de référence ne contenant pas d'additif, et les temps de latence fournis pour un additif correspondent à une moyenne des temps mesurés sur 16 essais.

15 Dans les conditions opératoires décrites ci-dessus, les solutions eau pure/THF ont un temps de latence moyen de 35 minutes.

- 20 Dans les conditions opératoires mises en oeuvre, l'addition de 0,5 % en masse d'un copolymère acrylamide / acrylamido-méthyl-propane-sulfonate (AA/AMPS) contenant 10% en mole de motifs AMPS et de masse $2 \cdot 10^6$, multiplie le temps de latence par approximativement 5, l'addition de 0,5% en masse d'un copolymère AA/AMPS de masse 500 000 contenant 25% de monomères de type AMPS conduit quant à lui à un temps d'induction qui est en moyenne plus de 7 fois supérieur à celui de
- 25 l'eau pure. L'addition de 0,5% en masse d'un copolymère contenant 68% de motifs acrylamide, 12% de motifs AMPS et 20% de motifs acide acrylique permet de multiplier par 7,5 le temps de latence. L'addition de 0,5% en masse d'un copolymère contenant 50% en mole de motifs de styrène-sulfonate (SS) et
- 30 50% en mole de motifs acrylamide (AA) permet de multiplier par plus de 8 le temps de latence. Enfin, l'addition d'un mélange de type AA/SS (50/50) + AA/AMPS (75/25) dans un rapport 40/60

en masse, à une concentration de 0,3% en masse par rapport à l'eau inhibe la formation des hydrates de THF pendant une période supérieure à 6 heures.

5 Exemple 2

La procédure expérimentale de l'exemple 1 est répétée en remplaçant l'eau pure par un mélange eau pure + 5% de méthanol en masse et en abaissant la température de l'enceinte réfrigérée à -1°C.

10 Dans ces conditions, le temps de latence moyen des solutions eau pure + 5% de méthanol/THF en l'absence d'additif est de 29 minutes.

15 L'addition de 0,15% en masse d'un copolymère AA/AMPS (60/40) dans le milieu eau + 5% de méthanol multiplie le temps de latence par plus de 8.

Exemple 3

20 La procédure expérimentale de l'exemple 1 est répétée en remplaçant l'eau pure par une solution de NaCl 3,5% en masse, la température de l'enceinte réfrigérée est abaissée à 0°C. Dans ces conditions, le temps de latence moyen des solutions NaCl/THF en l'absence d'additif est de 42 minutes.

25 L'addition de 0,3% en masse d'un terpolymère contenant 25% en mole de motif AMPS, 73,5% en mole de motif acrylamide et 1,5% en mole de motifs hydrophobes méthacrylate de nonyle (MANON) permet de multiplier par environ 6 le temps de latence. L'addition de 0,3% en masse d'un copolymère AA/MANON/AMPS/Acide acrylique (85,25/0,75/13/1) permet de multiplier par plus de 7 le temps de latence.

L'addition de 0,5% en masse d'un copolymère AA/AMPS de masse $8 \cdot 10^6$ contenant 12% en mole de motifs de type AMPS, ou d'un terpolymère AA/AMPS/N-vinyl-acétamide (31/55/14) de masse $2 \cdot 10^6$, ou encore l'addition de 0,3% en masse d'un
 5 copolymère AA/AMPS de masse 10^6 contenant 40% en mole de motifs de type AMPS inhibent la formation des hydrates de THF pendant une période supérieure à 6 heures.

Exemples 4 à 12 (comparatifs)

10 Différents additifs sortant du cadre de l'invention ont été testés à titre de comparaison dans les conditions précédemment décrites (exemples 1, 2 et 3) :

Ex. 4 : Poly-vinyl-pyrrolidone (poids moléculaire 10 000 ; 0,5 % en masse).

15 Ex. 5 : Polyacrylamide (0,5 % en masse).

Ex. 6 : Copolymère acrylamide/acrylate de sodium (0,5% en masse).

Ex. 7 : Tensioactif commercial de type alkyl-aryl-sulfonate: DOBANAX 312* (0,5% en masse).

20 Ex. 8 : Tensioactif commercial de type alkyl-sulfonate: BIOTERGE PAS 8 S*(1,5% en masse de solution commerciale, soit 0,5% en masse de matière active).

25 Ex. 9 : GAFFIX VC-713* (N-vinyl-2-pyrrolidone / ϵ -vinyl-caprolactame / diméthyl-amino-éthyl-méthacrylate ; 0,3 % en masse).

Ex. 10 : HE-300* (terpolymère N-vinyl-2-pyrrolidone / acrylamido-méthyl-propane-sulfonate / acrylamide : 0,3% en masse).

* (marques de commerce)

Ex. 11 : Tensioactif commercial de type alkyl-aryl-sulfonate:
DOBANAX-312 (0,3% en masse)

Ex. 12 : Tensioactif commercial de type alkyl-sulfonate:
BIOTERGE PAS 8 S (0,9% en masse de solution commerciale, soit
0,3% en masse de matière active.

Dans les conditions de tests mises en oeuvre, ces additifs présentent des temps d'induction précédant la formation des hydrates nettement plus courts que les substances mentionnées dans l'invention, comme le montrent les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Additif (% molaire des motifs)	Concentration (% en masse)	Conditions opératoires	Temps de latence (min)
Ex. 1 :			
- sans additif	/	eau pure/THF à 2°C	35
- AA/AMPS (90/10)	0,5	" "	163
- AA/AMPS (75/25)	0,5	" "	261
- AA/AMPS/Ac.acrylique (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
Ex. 2 :			
- sans additif	/	eau +5% MeOH /THF à -1°C	29
- AA/AMPS (60/40)	0,15	" "	240
Ex. 3 :			
- sans additif	/	NaCl 3,5%/THF à 0°C	42
- AA/AMPS/MANON (73,5/25/1,5)	0,3	" "	248
- AA/MANON/AMPS/Ac.acrylique (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
Ex. 4 :	0,5	eau pure/THF à 2°C	45
Ex. 5 :	0,5	" "	100
Ex. 6 :	0,5	" "	71
Ex. 7 :	0,5	" "	54
Ex. 8 :	1,5	" "	79
Ex. 9 :	(0,5 en m.a.) 0,3	NaCl 3,5%/THF à 0°C	204
Ex. 10 :	0,3	" "	220
Ex. 11 :	0,3	" "	insoluble
Ex. 12 :	0,9 (0,3 en m.a.)	" "	insoluble

Exemple 13 :

Pour tester l'efficacité des produits utilisés dans le procédé de l'invention, en présence d'hydrates de méthane, on a procédé à des
5 essais de formation d'hydrates à partir de gaz et d'eau, à l'aide de l'appareillage décrit ci-après.

L'appareillage comporte une boucle de 6 mètres constituée de tubes de diamètre intérieur égal à 7,7 mm, un réacteur de 2 litres
10 comprenant une entrée et une sortie pour le gaz, une aspiration et un refoulement pour le mélange eau et additif initialement introduit. Le réacteur permet de mettre la boucle sous pression. Des tubes de diamètre analogue à ceux de la boucle assurent la circulation du fluide de la boucle au réacteur, et inversement, par
15 l'intermédiaire d'une pompe à engrenages placée entre les deux. Une cellule saphir intégrée dans le circuit permet une visualisation du liquide en circulation et donc des hydrates si ils se sont formés.

Pour déterminer l'efficacité des additifs selon l'invention, on
20 introduit le fluide (eau et additif) dans le réacteur. L'installation est ensuite portée sous une pression de 7 MPa. La solution est homogénéisée par sa circulation dans la boucle et le réacteur, puis la boucle est isolée du réacteur. La pression est maintenue constante par apport de méthane, et on impose une diminution
25 progressive de la température ($0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) de 17°C à 5°C , qui correspond à la température expérimentale choisie.

Le principe de ces essais est de déterminer, d'une part la
30 température de formation des hydrates de méthane dans la boucle, et d'autre part le temps de latence précédant leur formation. Le temps de latence, correspond au temps mesuré entre le début du test (circulation du fluide à 17°C) et la détection de la formation des hydrates (exothermie, forte consommation en gaz). La durée des tests peut varier de quelques minutes à plusieurs heures : un

additif performant inhibe la formation des hydrates, ou les maintient dispersés dans les fluides pendant plusieurs heures.

5 En l'absence d'additif (milieu : eau désionisée), les hydrates de méthane se forment à une température voisine de 10,0°C et après un temps d'induction de 30 minutes. La formation des hydrates conduit à un blocage immédiat de la circulation du mélange fluide + hydrates dans la boucle.

10 L'addition de 0,3% en masse de copolymère AA/AMPS (60/40) de masse 10⁶ inhibe totalement la formation des hydrates de méthane dans les conditions de pression et de température imposées pour ce test même après 24 heures de circulation.

REVENDEICATIONS

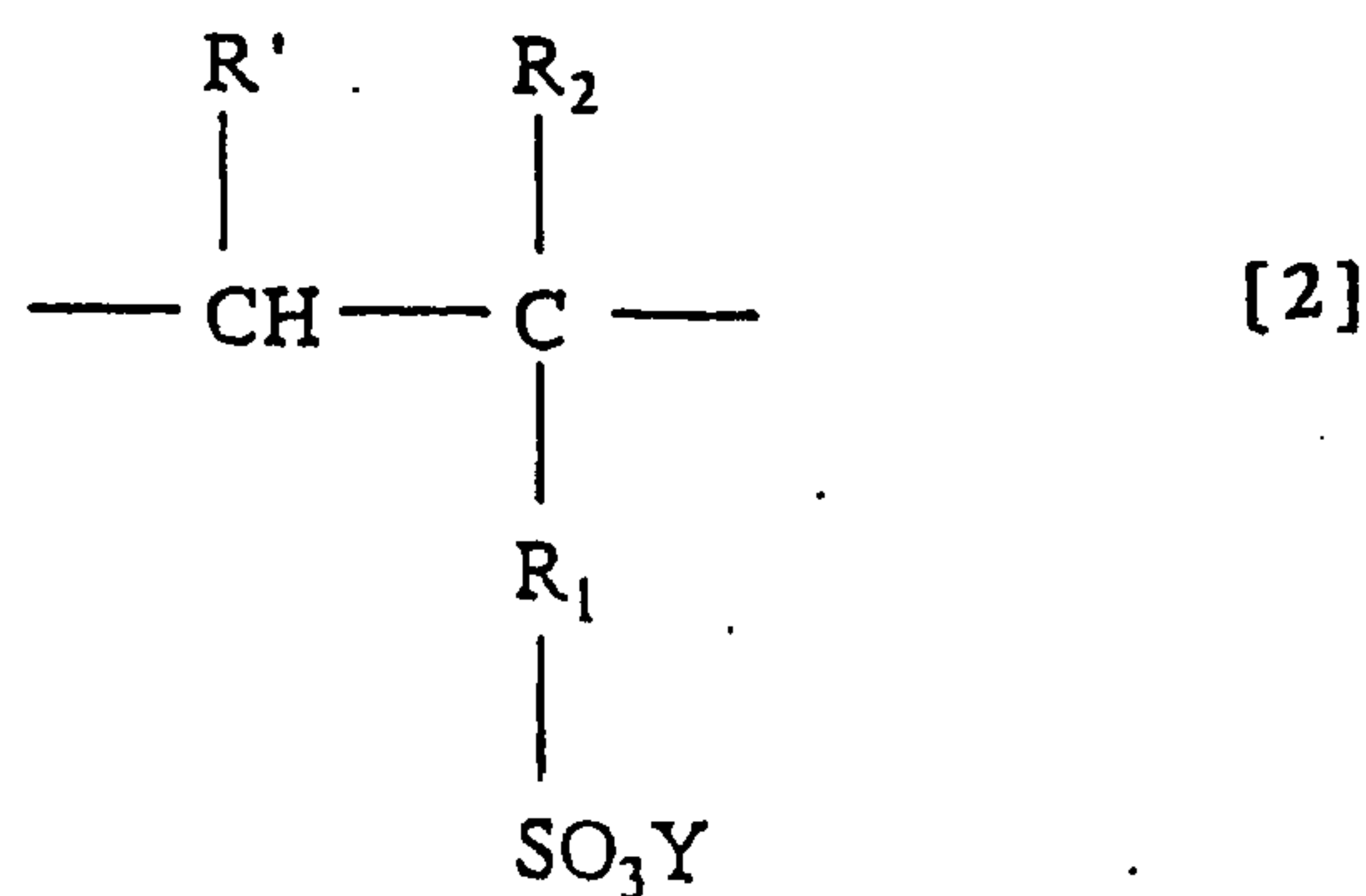
1. Procédé pour inhiber ou retarder la formation, la croissance et/ou l'agglomération des hydrates au sein d'un fluide comprenant de l'eau et un gaz, dans des conditions où des hydrates peuvent se former à partir d'eau et de gaz, caractérisé en ce qu'on incorpore audit fluide au moins un copolymère hydrosoluble de formule générale:



10

dans laquelle:

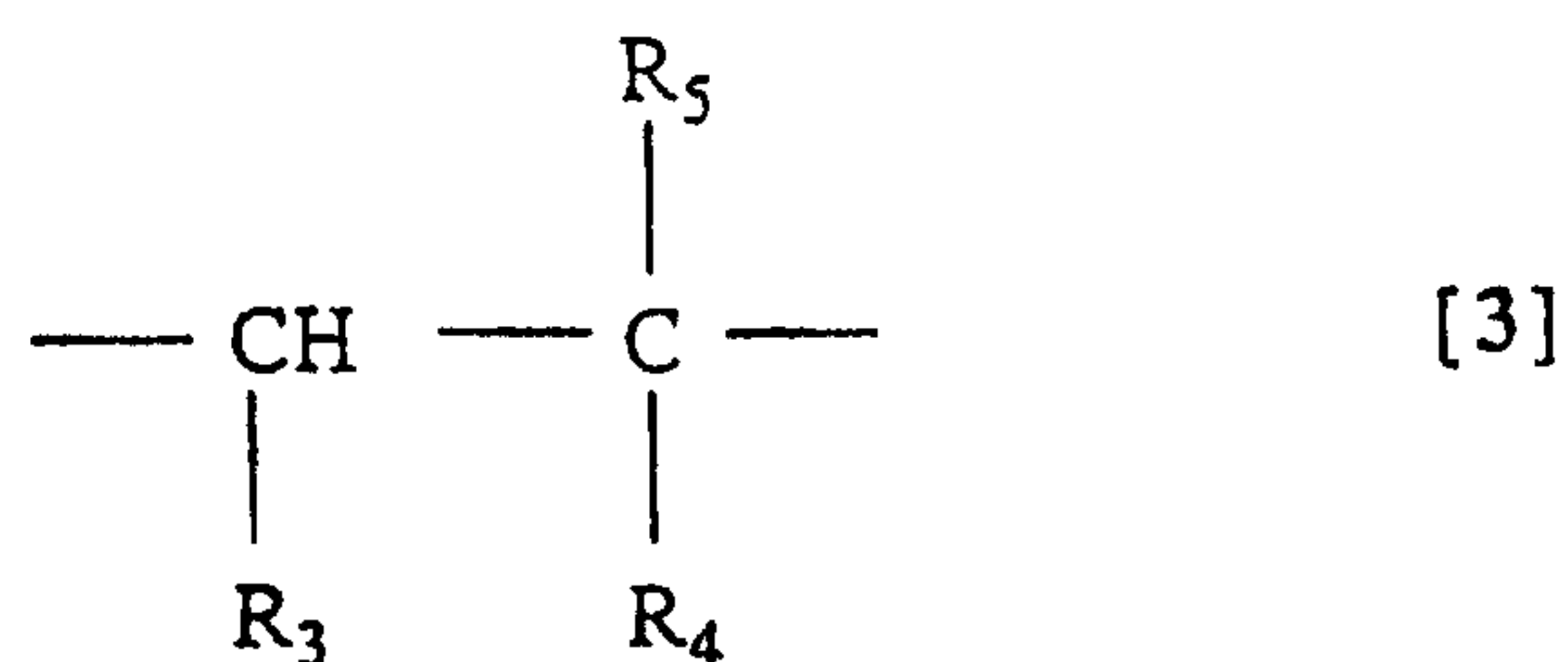
les motifs [A] répondent à la formule générale:



20

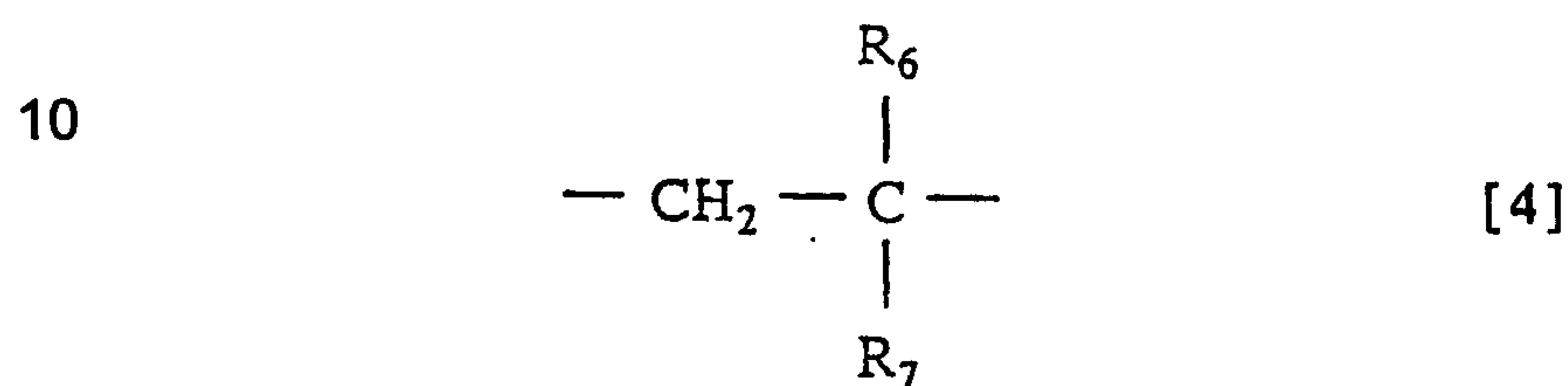
dans laquelle R_1 est choisi parmi la liaison simple, les groupements divalents CH_2 et les groupements divalents C_6H_4 , $\text{CO-NH-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$ et $\text{CO-NHR}''$, avec R'' un groupement de type alkylène de C_2 à C_{10} , R_2 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R' est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et Y est un atome d'hydrogène, un atome de métal alcalin ou un groupement ammonium;

les motifs [B] répondent à la formule générale:



dans laquelle R_3 est un atome d'hydrogène ou un groupement COOY , où Y est un atome d'hydrogène, un atome de métal alcalin ou un groupement ammonium; R_4 est choisi parmi les groupements COOY , où Y est un atome d'hydrogène, un atome de métal alcalin ou un groupement ammonium, les groupements CONH_2 et $\text{NR}'\text{-COR}'$, où R' représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, et R_5 est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle;

les motifs [C] répondent à la formule générale:



dans laquelle R_6 est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et R_7 est choisi parmi les groupements C_6H_5 , COOR'_1 , CONHR'_1 ou $\text{CONR}'_1\text{R}'_2$ et $\text{NR}'_1\text{COR}'_2$, où R'_1 et R'_2 représentent un radical alkyle de $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, aryle ou alkyl-aryle de $\text{C}_6\text{-C}_{30}$,

n a une valeur de 0,05 à moins de 1,

m a une valeur de plus de 0 à 0,95 et

20 p une valeur de 0 à 0,2,

la somme $n+m+p$ étant égale à 1.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère hydrosoluble a une masse moléculaire moyenne en poids de 2.000 à 10.000.000.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que dans ledit copolymère hydrosoluble:

les motifs [A] dérivent d'au moins un composé choisi parmi l'acrylamido - méthyl - propane - sulfonate, le méthacrylamido - méthyl - propane

- sulfonate, le méthacrylamido - méthyl - propane - sulfonate, le vinyl-sulfonate et le styrène-sulfonate;

les motifs [B] dérivent d'au moins un composé choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide et le méthacrylamide; et

les motifs [C] dérivent d'au moins un composé choisi parmi les méthacrylates d'alkyle de C₃ à C₁₄.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les motifs [C] dérivent du méthacrylate de nonyle.

10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit copolymère hydrosoluble est ajouté au fluide à une concentration de 0,05 à 5% en masse par rapport à la teneur en eau.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite concentration est de 0,1 à 2% en masse par rapport à la teneur en eau.

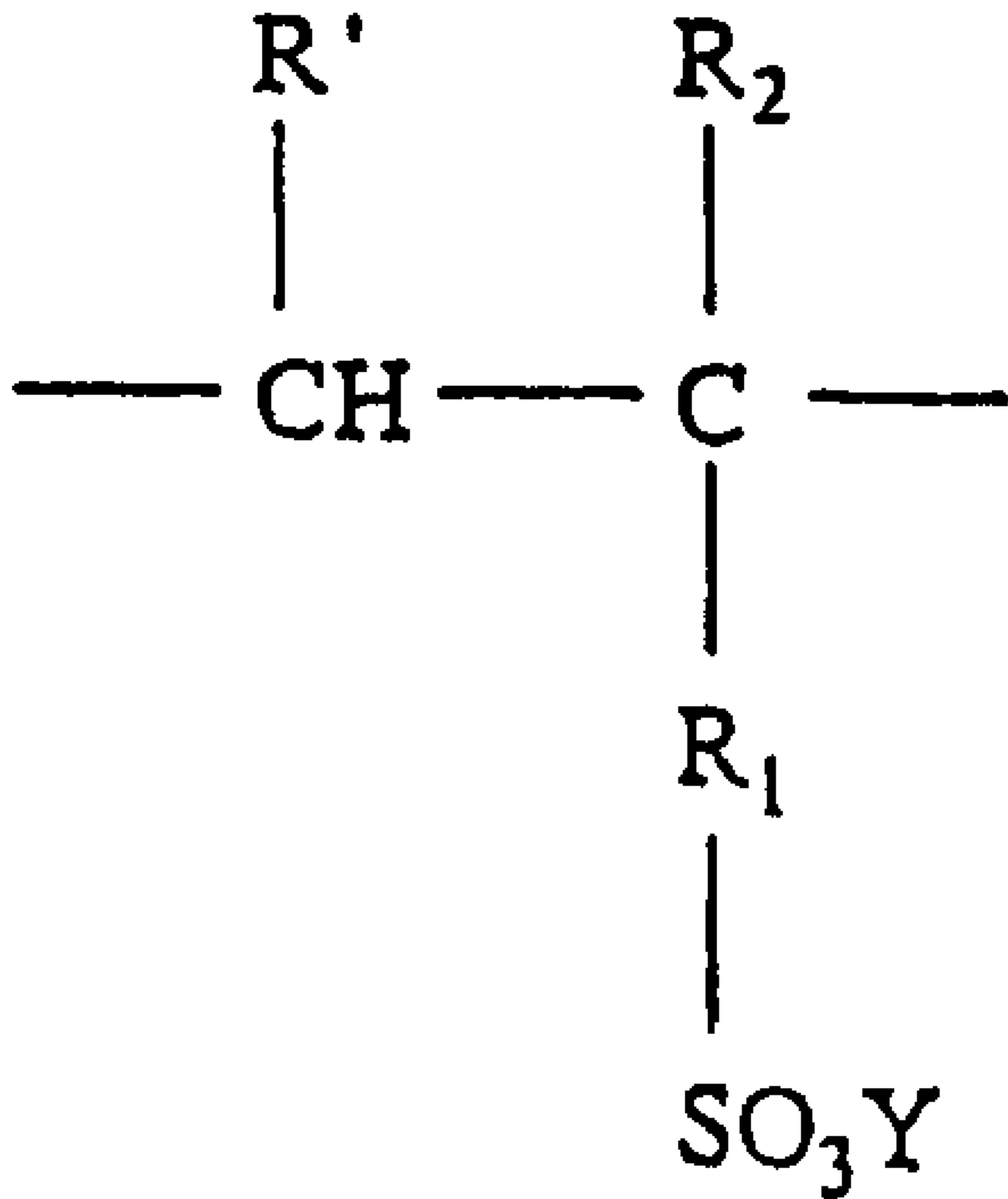
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit copolymère hydrosoluble est utilisé en mélange avec au moins un alcool choisi parmi les monoalcools et les polyols de 1 à 6 atomes de carbone.

20 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit alcool est mis en jeu en une proportion de 0,5 à 20% en masse par rapport à l'eau.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que ledit copolymère hydrosoluble est préalablement dissous en milieu hydro-alcoolique en proportion appropriée et la solution est ajoutée au fluide en une proportion correspondant à une concentration en copolymère de 0,05 à 3% en masse par rapport à l'eau.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le copolymère hydrosoluble est utilisé en milieu eau pure.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le copolymère hydrosoluble est utilisé en milieu salin.



[2]