



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1997/06/12  
(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1997/12/14  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2007/10/23  
(30) Priorité/Priority: 1996/06/14 (FR96 07 518)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10G 29/20* (2006.01),  
*C10L 3/00* (2006.01)  
(72) Inventeurs/Inventors:  
VELLY, MARIE, FR;  
DELION, ANNE-SOPHIE, FR;  
DURAND, JEAN-PIERRE, FR  
(73) Propriétaire/Owner:  
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR  
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : METHODE POUR REDUIRE LA TENDANCE A L'AGGLOMERATION DES HYDRATES DANS LES  
EFFLUENTS DE PRODUCTION CONTENANT DES HUILES PARAFFINIQUES  
(54) Title: METHOD FOR REDUCING HYDRATE AGGLOMERATION TREND IN PROCESS EFFLUENTS CONTAINING  
PARAFFINIC OILS

(57) **Abrégé/Abstract:**

On décrit un procédé pour réduire la tendance à l'agglomération des hydrates au sein d'un fluide comprenant au moins de l'eau, du gaz et une huile paraffinique, par addition d'un mélange d'au moins deux additifs, dont au moins un copolymère séquencé polyisobutène - polyéthylèneglycol et au moins un copolymère (méth)acrylate d'alkyle - monomère azoté. Ces composés sont introduits en général à une concentration de 0,05 % à 5 % en masse par rapport à l'eau présente dans le milieu.



## PRECIS DE DIVULGATION

On décrit un procédé pour réduire la tendance à l'agglomération des hydrates au sein d'un fluide comprenant au moins de l'eau, du gaz et une huile paraffinique, par addition d'un mélange d'au moins deux additifs, dont au moins un copolymère séquencé polyisobutène - polyéthylèneglycol et au moins un copolymère (méth)acrylate d'alkyle - monomère azoté.

Ces composés sont introduits en général à une concentration de 0,05 % à 5 % en masse par rapport à l'eau présente dans le milieu.

Méthode pour réduire la tendance à l'agglomération des hydrates dans les effluents de production contenant des huiles paraffiniques

L'invention concerne un procédé pour réduire la tendance à l'agglomération des hydrates de gaz naturel, de gaz de pétrole ou d'autres gaz au sein d'un fluide comprenant de l'eau, un desdits gaz et au moins une huile paraffinique.

5 Elle concerne plus particulièrement un procédé dans lequel on met en jeu un mélange d'au moins deux additifs, dont au moins un copolymère séquencé polyisobutène - polyéthylèneglycol et au moins un copolymère (méth)acrylate d'alkyle - monomère azoté.

10 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'H<sub>2</sub>S et/ou du CO<sub>2</sub>.

15 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.

20

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.

30

Cependant, comme cela arrive pratiquement lorsque les conditions thermodynamiques 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.

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 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 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, 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 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.

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.

Par ailleurs, divers composés tensioactifs non-ioniques ou anioniques ont été testés pour leur effet de retardement de la formation d'hydrates au sein d'un fluide

renfermant un gaz, notamment un hydrocarbure, et de l'eau. On peut citer par exemple l'article de Kuliev et al : "Surfactants Studied as Hydrate Formation Inhibitors." Gazovoe Delo n°10 1972, 17-19, rapporté dans Chemical Abstracts 80, 1974, 98122r.

5

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.

10  
15  
20

Des composés amphiphiles obtenus par réaction d'au moins un dérivé succinique choisi dans le groupe formé par les acides et les anhydrides polyalkényl succiniques sur au moins un monoéther de polyéthylène glycol 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).

25

On a maintenant découvert que, pour réduire la tendance à l'agglomération des hydrates au sein d'un fluide comprenant de l'eau, du gaz et une huile paraffinique, il était possible d'utiliser avantageusement un mélange de deux, ou plus, additifs copolymères, tels qu'ils seront définis dans la description qui suit.

30

Ainsi, l'invention propose un procédé pour réduire la tendance à l'agglomération des hydrates au sein d'un fluide comprenant au moins de l'eau, un

gaz et une huile paraffinique, dans des conditions où des hydrates peuvent se former à partir de l'eau et du gaz, caractérisé en ce qu'on incorpore audit fluide une composition d'additifs comprenant au moins deux constituants organosolubles, dont au moins un copolymère séquencé polyisobutène-polyéthylèneglycol et au moins un copolymère(méth)acrylate d'alkyle-monomère azoté.

10 L'invention telle que revendication a plus particulièrement pour objet un procédé pour inhiber ou retarder la formation, la croissance et/ou l'agglomération des hydrates au sein d'un fluide comprenant au moins de l'eau, un gaz et une huile paraffinique, dans des conditions où des hydrates peuvent se former a partir de l'eau et du gaz, caractérisé en ce qu'on incorpore audit fluide une composition d'additifs organosolubles comprenant au moins deux constituants, à savoir au moins un copolymère séquencé polyisobutène-polyéthylèneglycol et au moins un copolymère (méth)acrylate d'alkyle-monomère azoté, le (méth)acrylate d'alkyle étant choisi parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle de 18, 20, 22 ou 24 atomes de carbone.

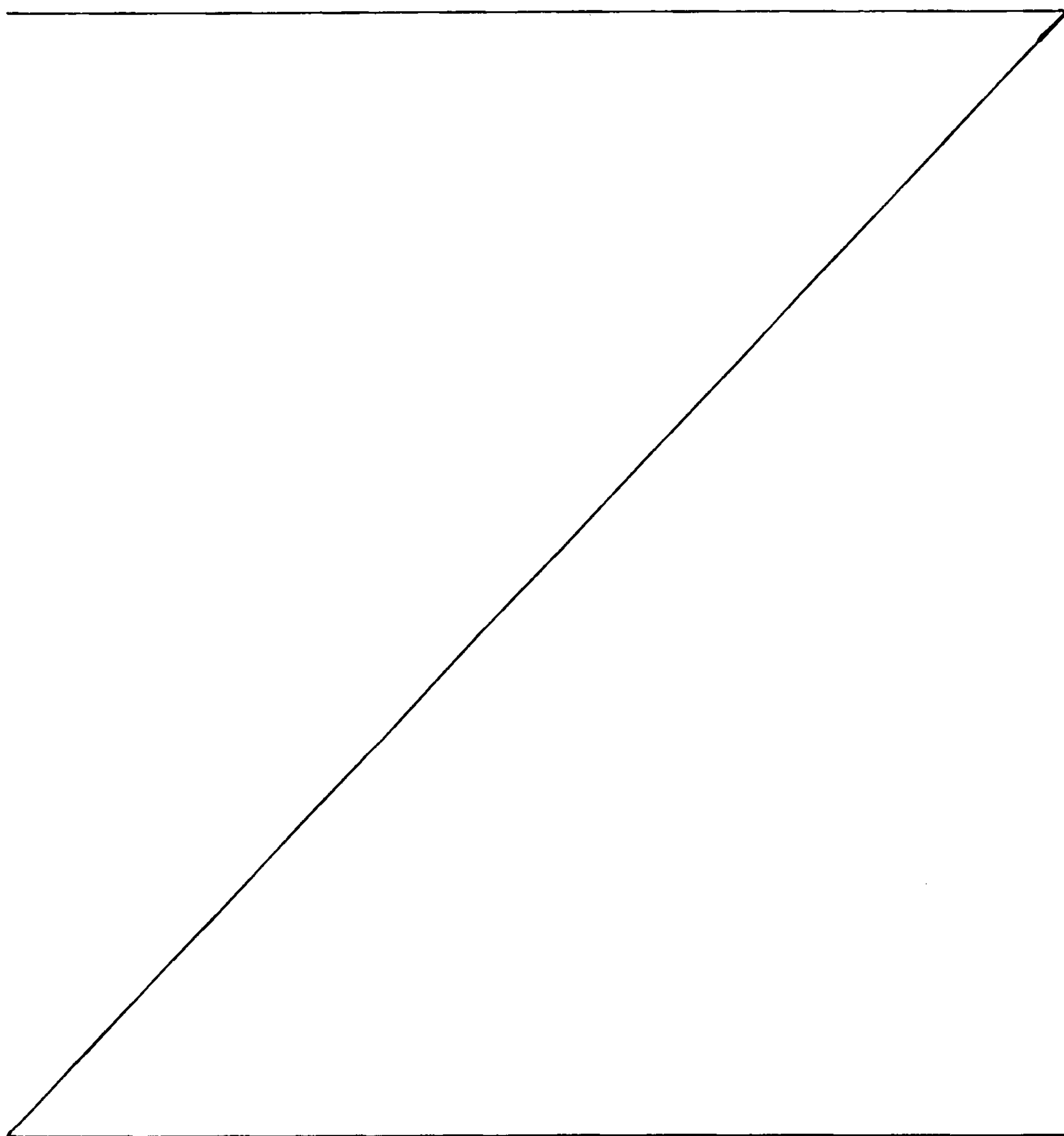
20 Par huile paraffinique, on entend dans l'invention un pétrole brut contenant des constituants paraffiniques susceptibles de cristalliser lorsque la température est abaissée. De telles huiles sont caractérisées par leur température de cristallisation commençante (notée  $T_C$ ), déterminée par analyse enthalpique différentielle, la teneur et la répartition des n-paraffines, déterminée par chromatographie en phase gazeuse, et leur comportement rhéologique en fonction de la température (notamment la température  $T_B$  à partir de laquelle l'écoulement n'est plus newtonien).

Les huiles paraffiniques considérées dans l'invention sont plus particulièrement celles dont la température de cristallisation commençante  $T_C$  est supérieure à 10°C, la température  $T_B$  est supérieure à 5°C et la teneur en n-paraffines de 10 à 40 atomes de carbone est supérieure à 5 % en masse.

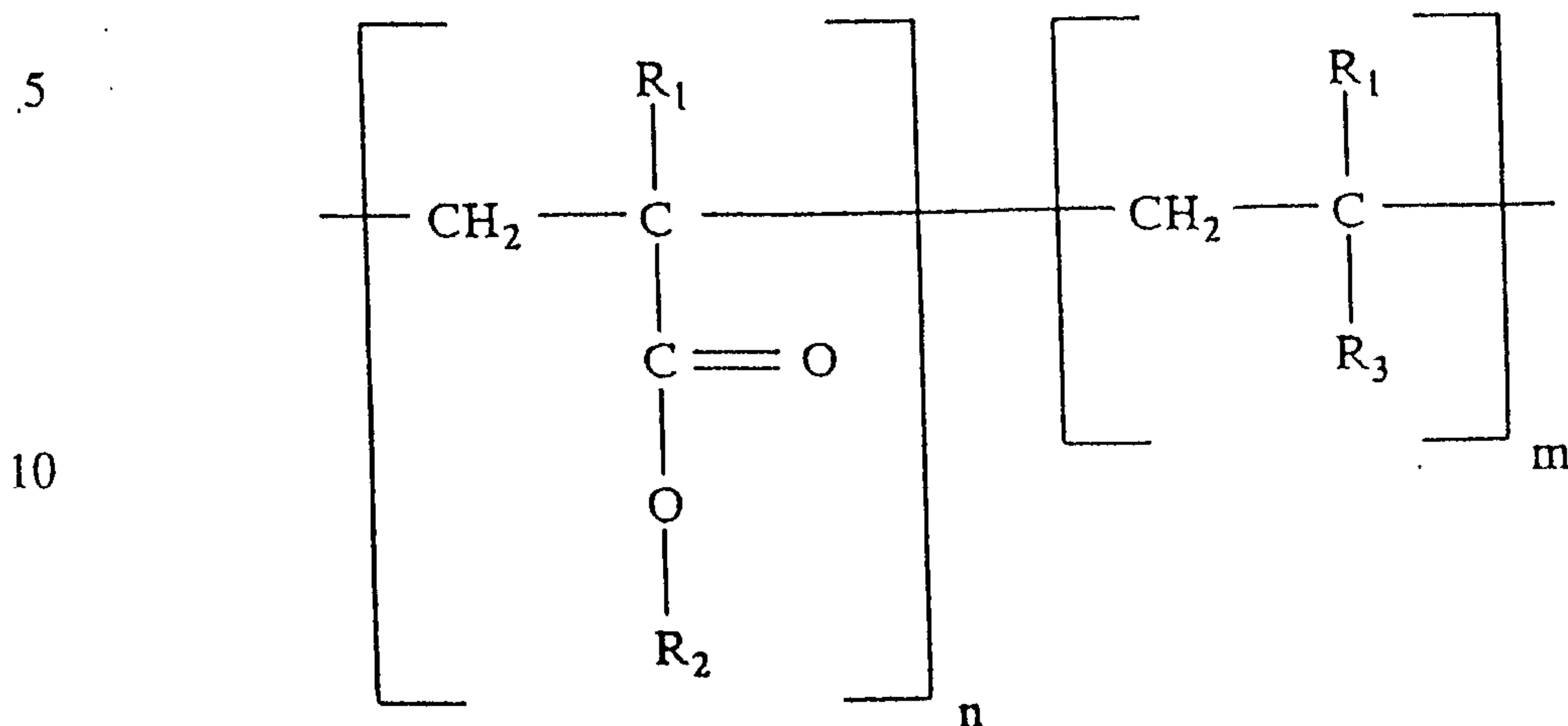
30 Les copolymères séquencés polyisobutène - polyéthylèneglycol organosolubles entrant dans la composition des mélanges utilisés comme additifs dans le procédé de l'invention peuvent être définis comme renfermant des séquences

4a

dérivées d'anhydrides polyisobutényl succiniques et des séquences dérivées de polyéthylène glycols ou de monoéthers alkyliques de polyéthylène glycols. De tels polymères séquencés ont été largement décrits dans la littérature. Ils peuvent être préparés par exemple comme décrit dans la demande de brevet EP-A-582507 au nom de la demanderesse, par réaction d'anhydrides polyisobuténylsucciniques et de polyéthylène glycols ou de monoéthers alkyliques de polyéthylène glycols. Les anhydrides polyisobutényl-succiniques ont par exemple des masses moléculaires moyennes en nombre d'environ 500 à 5000 et de préférence de 800 à 2000. Les polyéthylène glycols et les monoéthers alkyliques de polyéthylène glycols ont habituellement une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 100 à 1000.



Les copolymères (méth)acrylate d'alkyle - monomère organosolubles azoté considérés dans les compositions d'additifs utilisées dans le procédé de l'invention peuvent être définis comme répondant à la formule générale de type  $(A)_n(B)_m$  :



15 dans laquelle  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,  $R_2$  représente un radical alkyle d'au moins 10 atomes de carbone et  $R_3$  représente un groupement contenant de l'azote.

20 Le monomère de type A est choisi de préférence parmi les acrylates et les méthacrylates d'alkyle de 18, 20, 22 ou 24 atomes de carbone. Les monomères de type A entrant dans la constitution des copolymères  $(A)_n(B)_m$  sont le plus souvent des mélanges de monomères ayant des valeurs de  $R_2$  différentes.

25 Le monomère de type B peut être choisi parmi la N-vinyl-pyrrolidone, les vinyl-pyridines et le N-vinyl-imidazole, ou encore parmi les dérivés de l'acide acrylique ou méthacrylique contenant des groupements azotés, tels que par exemple l'acrylate ou le méthacrylate de diméthylaminoéthyle.

30 La teneur en unités monomères de type B dans les copolymères  $(A)_n(B)_m$  est en général comprise entre 2 et 50 %, de préférence entre 5 et 35% en moles.

Ces copolymères organosolubles peuvent avoir une masse moléculaire moyenne en nombre de 10 000 à 100 000, de préférence de 20 000 à 70 000.

Ces copolymères ont été largement décrits dans la littérature. Ils peuvent être préparés par exemple par copolymérisation radicalaire en solution d'au moins un monomère du type A avec au moins un monomère du type B.

5 Dans leur utilisation comme additifs pour réduire la tendance à l'agglomération des hydrates, les mélanges de copolymères des types décrits plus haut peuvent être ajoutés dans le fluide à traiter à des concentrations allant en général de 0,05 à 5 % en masse, de préférence de 0,2 à 2 % en masse, par rapport à l'eau. Les proportions des copolymères dans ces mélanges sont plus particulièrement de 50 à 96  
10 % de copolymère séquencé polyisobutène - polyéthylèneglycol pour 4 à 50 % de copolymère (méth)acrylate d'alkyle - monomère azoté.

Les exemples suivants illustrent l'invention mais ne doivent en aucune manière être considérés comme limitatifs. Les exemples 1, 3 et 4 sont donnés à titre  
15 comparatif.

### Exemples

Dans chacun des exemples présentés ci-après, pour tester l'efficacité des  
20 mélanges selon l'invention et des mélanges testés à titre comparatif, on a simulé le transport de fluides formant des hydrates, tels que des effluents pétroliers et on a procédé à des essais de formation d'hydrates à partir de gaz, d'huile paraffinique et d'eau, à l'aide de l'appareillage décrit ci-après.

25 L'appareillage comporte une boucle de 10 mètres constituée de tubes de diamètre intérieur égal à 7,7 mm ; un réacteur de 2 litres comprenant une entrée et une sortie pour le gaz, une aspiration et un refoulement pour le mélange : huile, eau et additif initialement introduit. Le réacteur permet de mettre la boucle sous pression.

30 Des tubes de diamètre analogue à ceux de la boucle assurent la circulation des fluides de la boucle au réacteur, et inversement, par 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, s'ils se sont formés.

Pour déterminer l'efficacité des mélanges d'additifs selon l'invention, on introduit les fluides (eau, huile, additif) dans le réacteur ; l'installation est ensuite portée sous une pression de 70 bars. L'homogénéisation des liquides est assurée par leur circulation dans la boucle et le réacteur, puis uniquement dans la boucle. En  
5 suivant les variations de perte de charge et de débit, on impose une rapide diminution de la température, de 17°C à la température de formation des hydrates, celle-ci est ensuite maintenue à cette valeur.

La durée des tests peut varier de quelques minutes à plusieurs heures : un  
10 additif performant permet de maintenir la circulation de la suspension d'hydrates avec une perte de charge et un débit stables.

#### Exemple 1 (comparatif)

15

Dans cet exemple, on opère avec un fluide composé en volume de 20 % d'eau et de 80 % d'huile paraffinique ( $T_c = 26^\circ\text{C}$ ,  $T_B = 10^\circ\text{C}$ ). Le gaz utilisé comprend en volume 98 % de méthane et 2 % d'éthane. L'expérimentation est conduite sous une pression de 7 MPa, maintenue constante par apport de gaz. Dans ces conditions, on  
20 observe la formation d'un bouchon dans le serpentin 10 minutes après le début de la formation des hydrates.

#### Exemple 2 (selon l'invention)

25

Dans cet exemple, on opère comme dans l'exemple 1 comparatif, avec le même fluide, le même gaz et à la même pression, mais on ajoute au fluide en circulation 1,2 % en masse par rapport à l'eau d'un mélange de copolymères constitué de 1 % de polyisobutenyl succinate de polyéthylèneglycol ayant une masse  
30 moléculaire moyenne voisine de 1500 et un rapport en masse polyisobutène/polyéthylèneglycol voisin de 2,5, et de 0,2 % de copolymère acrylate d'alkyle-N-vinyl-pyrrolidone dans lequel la répartition des groupements alkyles est la suivante :

C16 :	5 % poids
C18 :	40 % poids
C20 :	11 % poids
C22 :	44 % poids

5

la teneur en N-vinyl-pyrrolidone du copolymère étant de 12 % en poids et sa masse moléculaire moyenne en nombre étant voisine de 55.000.

10 Dans ces conditions, on observe une augmentation de la perte de charge lors de la formation des hydrates à 4°C, suivie de sa diminution et de sa stabilisation pendant plus de 24 heures.

### Exemple 3 (comparatif)

15

Toutes choses égales par ailleurs, on répète l'exemple 2 en utilisant 1,2 % en masse par rapport à l'eau du polyisobutenyl succinate de polyéthylèneglycol utilisé dans l'exemple 2, en l'absence de copolymère acrylate d'alkyle-N-vinyl-pyrrolidone. Dans ces conditions, on observe la formation d'un bouchon dans le serpentin 20 minutes après le début de la formation des hydrates.

### Exemple 4 (comparatif)

25

Toutes choses égales par ailleurs, on répète l'exemple 2 en utilisant 1,2 % en masse par rapport à l'eau du copolymère acrylate d'alkyle - N-vinyl-pyrrolidone utilisé dans l'exemple 2, en l'absence de polyisobutényl succinate de polyéthylèneglycol. Dans ces conditions, on observe très rapidement la formation d'un bouchon dans le serpentin.

30

**Exemple 5 (selon l'invention)**

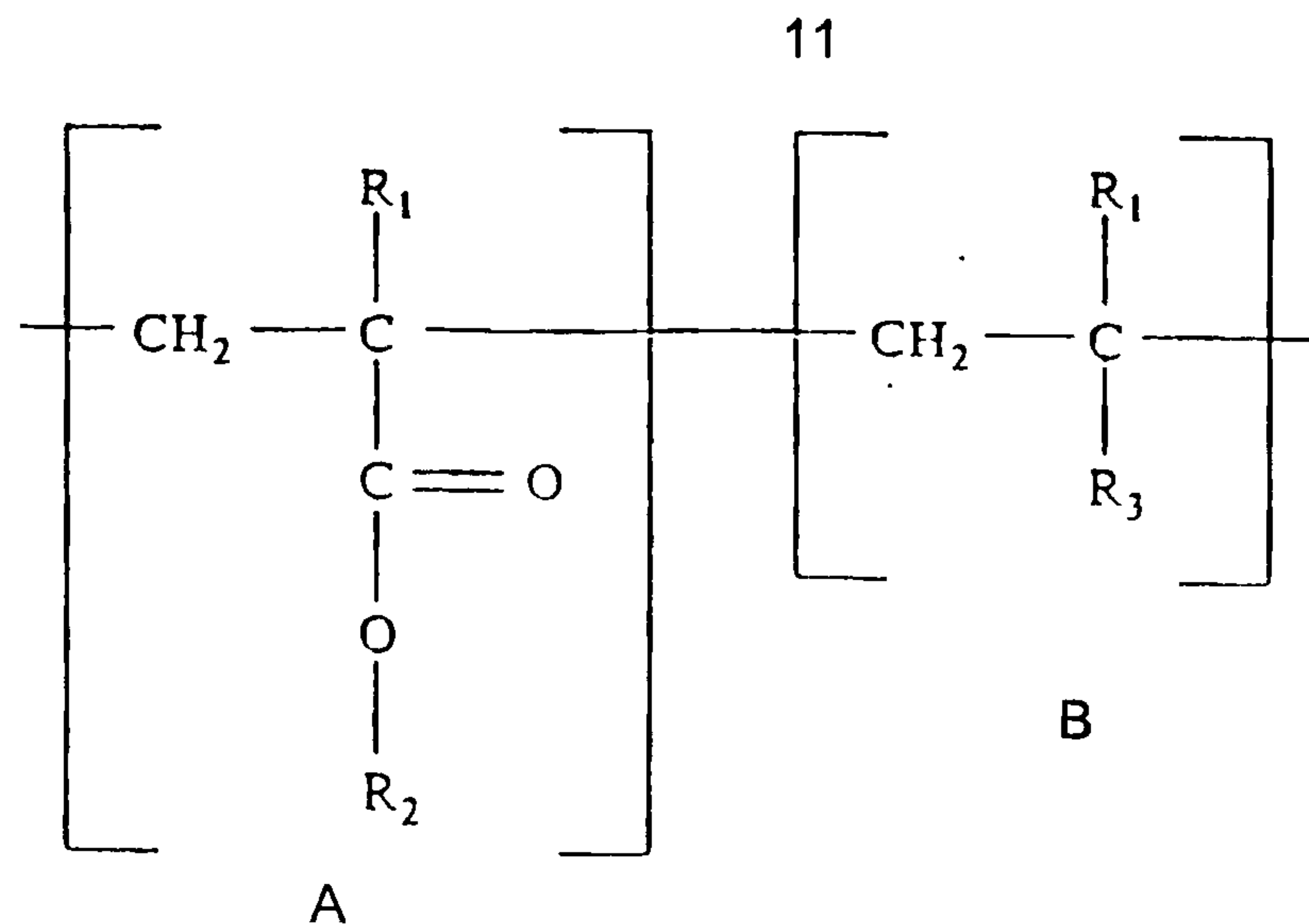
Si dans l'exemple 2, toutes choses étant égales par ailleurs, le copolymère acrylate d'alkyle - N-vinyl-pyrrolidone est remplacé par un copolymère acrylate d'alkyle - 4-vinyl-pyridine de composition et de masse moléculaire moyenne équivalentes, on observe dans ces conditions, comme dans l'exemple 2, que la circulation du fluide est maintenue pendant 24 heures avec une perte de charge et un débit stables.

**Exemple 6 (selon l'invention)**

Si dans l'exemple 2, toutes choses étant égales par ailleurs, le copolymère acrylate d'alkyle - N-vinyl-pyrrolidone est remplacé par un copolymère acrylate d'alkyle - N-vinyl-imidazole de composition et de masse moléculaire moyenne équivalentes, on observe dans ces conditions, comme dans l'exemple 2, que la circulation du fluide est maintenue pendant 24 heures avec une perte de charge et un débit stables.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé pour inhiber ou retarder la formation, la croissance et/ou l'agglomération des hydrates au sein d'un fluide comprenant au moins de l'eau, un gaz et une huile paraffinique, dans des conditions où des hydrates peuvent se former à partir de l'eau et du gaz, caractérisé en ce qu'on incorpore audit fluide une composition d'additifs organosolubles comprenant au moins deux constituants, à savoir au moins un copolymère séquencé polyisobutène-polyéthylèneglycol et au moins un copolymère (méth)acrylate d'alkyle-  
10 monomère azoté, le (méth)acrylate d'alkyle étant choisi parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle de 18, 20, 22 ou 24 atomes de carbone.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit copolymère séquencé polyisobutène-polyéthylèneglycol renferme des séquences dérivées d'anhydrides polyisobutényl-succiniques et des séquences dérivées de polyéthylèneglycols ou de monoéthers alkyliques de polyéthylèneglycols.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ledit copolymère séquencé polyisobutène-polyéthylèneglycol dérive d'au moins un anhydride polyisobutényl-succinique ayant une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 500 à 5000 et d'au moins un polyéthylèneglycol ou d'au moins  
20 un monoéther alkylique de polyéthylèneglycol ayant une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 100 à 1000.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que ledit copolymère (méth)acrylate d'alkyle-monomère azoté est formé d'unités de formule A correspondant au (méth)acrylate d'alkyle et d'unités de formule B correspondant au monomère azoté, et répond à la formule:



10

dans laquelle  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,  $R_2$  représente un radical alkyle d'au moins 10 atomes de carbone et  $R_3$  représente un groupement contenant de l'azote.

5. Procédé selon la revendications 4, caractérisé en ce que le monomère B est choisi parmi la N-vinyl-pyrrolidone, les vinyl-pyridines, le N-vinyl-imidazole et les dérivés de l'acide acrylique ou méthacrylique contenant des groupements azotés.

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le monomère A consiste en un mélange de monomères ayant des valeurs de  $R_2$  différentes.

20

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit copolymère (méth)acrylate d'alkyle-monomère azoté a une masse moléculaire moyenne en nombre de 10.000 à 100.000.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ladite huile paraffinique a une température de cristallisation commençante  $T_C$  supérieure à  $10^\circ\text{C}$ , une température à partir de laquelle

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, dans le mélange des copolymères, les proportions des copolymères sont de 50 à 96% de copolymère séquencé polyisobutène-polyéthylèneglycol pour 4 à 50% de copolymère (méth)acrylate d'alkyle-monomère azoté.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le mélange des copolymères est ajouté au fluide à une concentration de 0,05 à 5% en masse par rapport à la teneur en eau.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite concentration est de 0,2 à 2% en masse par rapport à la teneur en eau.