

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 733 512

②① N° d'enregistrement national : **95 05099**

⑤① Int Cl[®] : C 10 L 3/10, E 21 B 37/06, F 15 D 1/02

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 26.04.95.

③① Priorité :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦② Inventeur(s) : DELION ANNE SOPHIE, DURAND
JEAN PIERRE, GATEAU PATRICK et VELLY MARIE.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 31.10.96 Bulletin 96/44.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire :

⑤④ PROCÉDE POUR INHIBER OU RETARDER LA FORMATION, LA CROISSANCE ET/OU L'AGGLOMERATION
DES HYDRATES DANS LES EFFLUENTS DE PRODUCTION.

⑤⑦ Procédé pour inhiber ou retarder la croissance et/ou
l'agglomération des hydrates dans des effluents de produc-
tion comprenant de l'eau et du gaz dans des conditions
thermodynamiques où des hydrates peuvent se former, ca-
ractérisé en ce qu'on incorpore audit effluent une faible te-
neur (0,05 à 5% poids par rapport à l'eau) en copolymère
hydrosoluble contenant des groupements hydrophobes.

FR 2 733 512 - A1



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 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.

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 tensio-actifs tels que des phosphonates organiques, des esters phosphates, des acides phosphoniques,

leurs sels et leurs esters, des poly-phosphates 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 tensio-actifs anioniques, tels que les acides alkylarylsulfoniques et leurs sels de métaux alcalins.

5

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).

10

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, et la demande internationale WO-A-9325798, qui décrit l'utilisation de composés polymères et copolymères de la N-vinyl 2 pyrrolidone et leurs mélanges.

15

On a maintenant découvert que des copolymères hydrosolubles, contenant des motifs hydrophiles et des motifs hydrophobes 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.

20

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 et de gaz), caractérisé en ce qu'on incorpore audit fluide au moins un copolymère hydrosoluble à motifs hydrophiles (Hy) et hydrophobes (Hb) dans lesquels les motifs hydrophobes représentent de 0,5 à 70% en masse.

25

Les copolymères hydrosolubles considérés dans l'invention peuvent correspondre à la structure (I) définie ci-après comme étant du type :

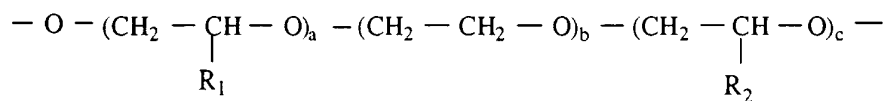
30

Hb - A - chaîne hydrophile Hy - A - Hb (I)

où - la chaîne hydrophile (Hy) est constituée :

35

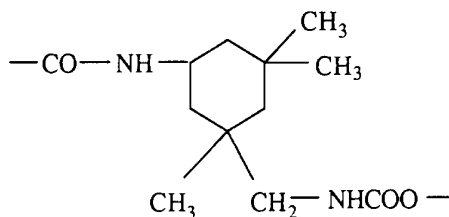
• d'une chaîne de polyoxyalkylène ayant globalement la formule suivante :



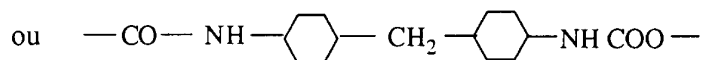
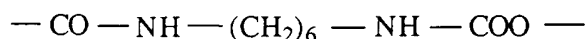
5 où R_1 et R_2 sont chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle de $C_1 - C_{30}$ et où a et c peuvent prendre des valeurs de 0 à 50, où b est inférieur ou égal à 750, avec $(a + b + c)$ non nul et b suffisamment élevé pour que ledit copolymère soit hydrosoluble. A titre indicatif, la teneur en oxyde d'éthylène dans ces copolymères sera par exemple supérieure à environ 20 % en masse.

10 - les groupements hydrophobes (Hb) sont chacun un radical alkyle de $C_2 - C_{30}$, un radical cycloalkyle de $C_6 - C_{30}$, un radical phényle éventuellement substitué par un, deux ou trois radicaux alkyles de $C_1 - C_{30}$;

15 - les groupements A reliant les groupements hydrophobes à la chaîne hydrophile peuvent être définis comme renfermant au moins une fonction uréthane, les groupements pouvant alors être de la forme :



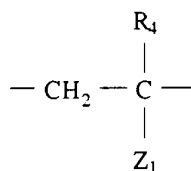
20



25 Les copolymères correspondant à la structure (I) définie ci-dessus peuvent être par exemple obtenus par modification de polyoxyéthylène par un di-isocyanate, suivie de la modification du produit obtenu par un alkyl phénol.

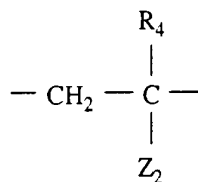
Une seconde structure pour les copolymères considérés dans l'invention est la structure (II) définie ci-après comme étant un copolymère de type (Hb) - (Hy) avec une répartition statistique des motifs hydrophiles et hydrophobes, où les motifs hydrophiles (Hy) répondent à la formule générale :

5



avec R_4 représentant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, Z_1 étant un groupement - CO NH₂ et les motifs hydrophobes (Hb) sont de formule générale :

10



avec R_4 représentant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, Z_2 est COOR'₁, CO NHR'₁ ou CONR'₁R'₂, R'₁ et R'₂ un radical alkyle de C₂-C₃₀, aryle ou alkyl - aryle de C₆-C₃₀.

15

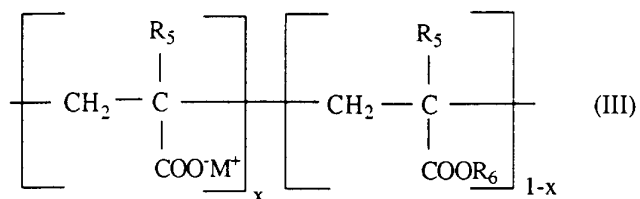
Les copolymères de structure (II) dériveront le plus souvent d'un monomère hydrophile choisi parmi l'acrylamide, le méthacrylamide, et d'un monomère hydrophobe choisi parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle et les acrylamides et méthacrylamides N-alkyl substitués ou N,N - dialkyl substitués.

20

Les copolymères de structure (II) décrite ci-dessus peuvent avoir une masse moléculaire moyenne en poids de 10.000 à 10.000.000.

Les copolymères considérés dans l'invention peuvent encore correspondre à la structure (III) définie ci-après comme étant du type (Hb)-(Hy) avec une répartition statistique des motifs hydrophiles et hydrophobes et répondant à la formule générale :

25



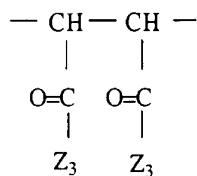
5 dans laquelle R_5 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, M^+ un proton H^+ ou un cation alcalin, R_6 est un radical alkyle de 2 à 6 atomes de carbone et x prend une valeur de 0,4 à 0,8.

Ces copolymères peuvent dériver de la polymérisation radicalaire des monomères éthyléniques : acide (méth)acrylique / (méth)acrylate d'alkyle en proportions appropriées.

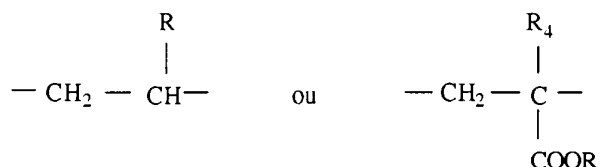
10 Les copolymères correspondant aux structures (II) et (III) sont préparés selon les procédés connus de copolymérisation radicalaire, en solution, en émulsion, ou en suspension du mélange de monomères précités, en présence de systèmes catalytiques usuels pour ce type de polymérisation et éventuellement d'agents de transfert.

15 Le poids moléculaire dudit copolymère est ajusté à l'aide des moyens classiques tels que : température, taux de catalyseur, présence d'un agent de transfert ou tout autre moyen ou combinaison de moyens connus de l'homme de l'art, et se situe entre 10.000 et $10 \cdot 10^6$.

20 Enfin, les copolymères hydrosolubles à motifs hydrophiles ou hydrophobes considérés dans l'invention peuvent correspondre à la structure (IV) du type (Hb)-(Hy) dont les motifs hydrophiles (Hy) peuvent être de la forme :



dans lesquelles Z₃ représente un groupement OH ou une chaîne monoéther de polyoxyalkylène -O-(CH₂-CH₂-O)_m CH₃ avec m de 6 à 10 et les motifs hydrophobes (Hb) sont de la forme :



5

R représente un radical alkyle de 1 à 30 atomes de carbone.

En général, les copolymères hydrosolubles à motifs hydrophiles et hydrophobes considérés dans l'invention sont présentés sous la forme de solutions aqueuses alcalines, de telle manière que les fonctions acides carboxyliques présentes soient neutralisées.

10

Dans le procédé de l'invention, les copolymères tels que décrits ci-dessus sont 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.

15

L'invention sera mieux comprise à la lecture des expérimentations suivantes, nullement limitatives, menées en présence d'hydrates de THF (exemple 1) et d'hydrates de méthane (exemples 2 à 6).

20

Les copolymères testés dans les exemples sont définis ci-après :

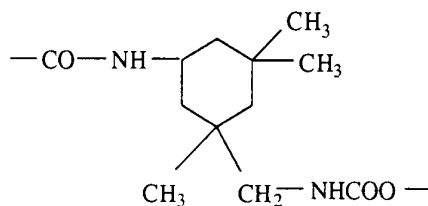
Copolymère H1

25

Le copolymère H1 correspond à la structure (I) décrite plus haut et à la formulation suivante :

- partie hydrophile : (CH₂CH₂O)_b avec b voisin de 600
- partie hydrophobe : C₉H₁₉-C₆H₄-
- partie uréthane de liaison de Hb sur Hy :

30



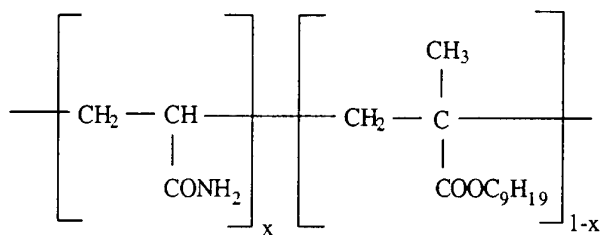
La masse moléculaire de ce polymère est d'environ 30.000.

5

Copolymère H2

H2 est un copolymère acrylamide/méthacrylate de nonyle contenant sensiblement 1 % en masse d'acrylate de nonyle et a la formule générale suivante :

10

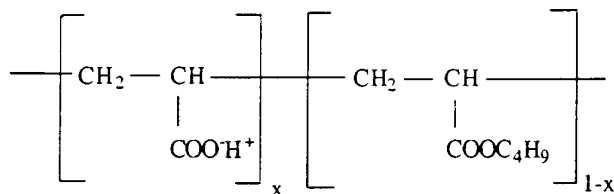


La masse moléculaire en poids de ce polymère est d'environ $8 \cdot 10^6$.

15

Copolymère H3

H3 est un copolymère acrylate/acrylate de butyle contenant sensiblement 45 % en mole d'acrylate de butyle et a la formule générale suivante :

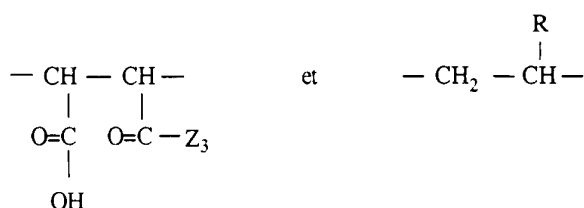


20

Le copolymère H3 a une masse moléculaire en poids d'environ $8 \cdot 10^6$.

Copolymère H4

5 Le copolymère de structure H4, comporte, des motifs anhydrides carboxyliques partiellement estérifiés dont les groupements esters, hydrophiles sont de type polyoxyéthylène et des motifs à chaîne latérale hydrophobe répondant respectivement aux formules :



10

où R est une chaîne alkyle de C₁₂ à C₁₄ et Z₃ est -O-(-CH₂-CH₂-O-)_m-CH₃ avec m de 6 à 10.

La masse moléculaire est d'environ 20.000.

15

Exemple 1

Afin d'alléger la procédure expérimentale de présélection des additifs, les essais ont été menés dans un premier temps en présence d'hydrates de THF. Une solution à 20 % pds de THF forme des hydrates sous pression atmosphérique à 4°C (1).

20

Le dispositif utilisé est constitué de tubes de diamètre 16 mm, dans lesquels sont introduits 8 ml d'une solution aqueuse à 20 % pds de THF contenant éventuellement l'additif à tester. On introduit dans chaque tube une bille en inox d'un diamètre de 8 mm, afin d'inhiber la formation des hydrates. Les tubes sont placés sur un agitateur rotatif, qui

25

tourne à 20 rpm. Ce dernier est placé dans une enceinte réfrigérée à 1°C.

30

Le principe de ce test est de déterminer le temps de latence précédant la formation des hydrates, et le temps mis, après formation des hydrates, pour bloquer la bille introduite dans le tube, ce qui simulerait la formation d'un bouchon. Le temps de latence correspond au temps 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).

5 Chaque série de tests est menée en présence d'un mélange de référence ne contenant pas d'additifs, et les temps de latence et de blocage fournis pour un additif correspondent à une moyenne des temps mesurés sur six essais.

10 L'addition de 0,5 % pds des copolymères à motif hydrophiles et hydrophobes selon l'invention induit, dans les conditions opératoires mises en oeuvre à une forte augmentation du temps de latence précédant la formation des hydrates. Les résultats présentés dans le tableau 1 démontrent l'effet inhibiteur des additifs testés :

Tableau 1

Inhibiteur	Concentration % en pds par rapport à l'eau	Masse moléculaire	*Temps de latence (mn)	* Temps de blocage (mn)
eau désionisée	----	----	39	58
H1	0,5	$27 \cdot 10^3$	160	185
H2	0,5	$8 \cdot 10^6$	270	295
H3	0,5	$8 \cdot 10^6$	> 420	> 420
H4	0,5	$20 \cdot 10^3$	220	250

15

*moyenne sur 6 essais

Différents additifs sortant du cadre de l'invention ont été testés à titre de comparaison dans les conditions précédemment décrites :

20

polyvinylpyrrolidone (poids moléculaire 10000 à 700000 ; 0,5 % pds)

L. tyrosine (300 ppm)

Phénylalanine (300 ppm)

Polyacrylamide (PM : 8 M ; 0,5 % pds)

25

Acide polyacrylique (PM : 5000 ; 0,5 % pds)

Carboxyméthyl cellulose (0,5 % pds)

Aucun de ces additifs n'augmente notablement, dans les conditions de tests mises en oeuvre, le temps d'induction précédant la formation des hydrates, ni le temps de blocage de la bille présente dans les tubes.

5 Exemples 2 à 6

Pour tester l'efficacité des produits utilisés dans le procédé de l'invention, en présence d'hydrates de méthane, on a simulé le transport de fluides formant des hydrates tels que des effluents pétroliers : on a procédé à des essais de formation d'hydrates à partir de gaz, d'eau et de condensat, 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 comprenant une entrée et une sortie pour le gaz, une aspiration et un refoulement pour le mélange eau, condensat 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 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 additifs selon l'invention, on introduit des fluides (eau, condensat, additif) dans le réacteur. L'installation est ensuite portée sous une pression de 7 MPa. L'homogénéisation des liquides est assurée par leur circulation dans la boucle et le réacteur, puis uniquement dans la boucle. La pression est maintenue constante par apport de gaz, et on impose une rapide diminution de la température (10°C/mn) de 17°C à 8°C, qui correspond à la température expérimentale choisie.

Le principe de ces essais est de déterminer le temps de latence précédant la formation des hydrates, et les augmentations de perte de charge enregistrées à l'issue de leur formation. Le temps de latence, correspond au temps mesuré entre le début du test (circulation des fluides 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.

Exemple 2 (comparatif)

Dans cet exemple, on opère avec un fluide composé en volume de 80 % d'eau et de 20 % de condensat. La composition du condensat est essentiellement un mélange d'hydrocarbures en C10-C15. Le gaz utilisé comprend en volume 98 % de méthane et 2 % d'éthane.

Dans ces conditions, on observe la formation des hydrates 30 mn après le début du test, induisant une forte augmentation de la perte de charge et la formation d'un bouchon immédiat dans le serpent.

Exemple 3 (comparatif)

Dans cet exemple, on opère comme dans l'exemple 2 avec le même fluide, le même gaz, et à la même pression, mais on ajoute au fluide de circulation 0,5 % en masse par rapport à l'eau de polyvinylpyrrolidone de masse moléculaire en poids de 700 000.

Dans ces conditions, on observe un temps de latence de 1 heure, suivi d'un blocage immédiat du serpent.

Exemple 4

Dans cet exemple, on opère comme dans l'exemple 2 avec le même fluide, le même gaz, et à la même pression, mais on ajoute au fluide de circulation 0,5 % en masse par rapport à l'eau du copolymère H3. Dans ces conditions, on n'observe pas de formation d'hydrates pendant plus de 24 heures.

Exemple 5

Dans cet exemple, on opère comme dans l'exemple 4 en utilisant 0,5 % en masse par rapport à l'eau du copolymère H1.

Dans ces conditions, on observe un temps de latence de 3 h 30. La formation des hydrates induit une augmentation de la perte de charge, et la formation d'un bouchon après une heure de circulation de la suspension d'hydrates.

Exemple 6

5 Toutes choses égales par ailleurs, on répète l'exemple 5 en utilisant 0,5 % en masse par rapport à l'eau, du copolymère H4. Dans ces conditions, on observe un temps de latence de 5 heures, et la formation d'un bouchon dans les conduites 1 h 30 après leur formation.

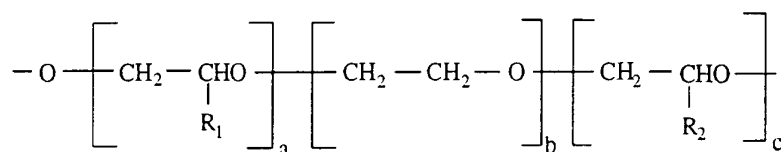
REVENDICATIONS

1. Procédé pour inhiber la formation, la croissance et/ou l'agglomération des hydrates au sein d'un fluide comprenant au moins de l'eau et un gaz, dans des conditions thermodynamiques telles que des hydrates puissent se former à partir d'eau et de gaz, caractérisé en ce que l'on incorpore audit fluide au moins un additif choisi parmi les copolymères hydrosolubles, contenant des motifs hydrophobes.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans le copolymère hydrosoluble les motifs hydrophobes représentent de 0,5 à 70 % en masse dudit copolymère.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ledit copolymère correspond à la structure :

Hb-A-chaîne hydrophile-A-Hb (I)
dans laquelle la chaîne hydrophile est constituée d'une chaîne de polyoxyalkylène répondant à la formule générale :

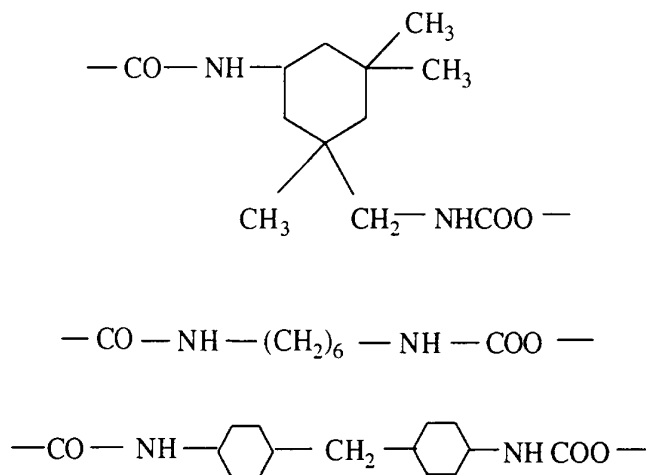


où R₁ et R₂ sont chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de C₁ à C₃₀, où a et c peuvent prendre des valeurs de 0 à 50, où b est inférieur ou égal à 750, a+b+c étant non nul, b étant suffisamment élevé pour que ledit copolymère soit hydrosoluble et dans laquelle les groupements hydrophobes Hb sont des radicaux alkyles, alkyle-aryles, cycloalkyles.

Les groupements hydrophobes sont reliés à la chaîne hydrophile par des groupements -A- renfermant au moins une fonction uréthane.

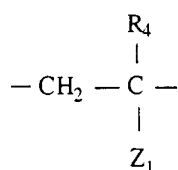
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que, dans le copolymère de structure (I), la teneur en oxyde d'éthylène est d'au moins 20 % en masse.

5

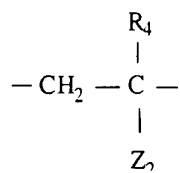


10

15

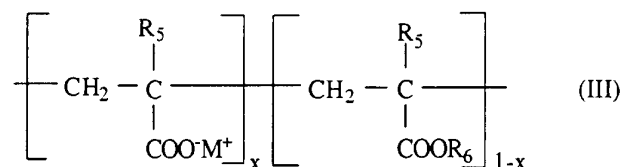


où R₄ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et Z₁ représente un groupement -CO NH₂ ; et les motifs hydrophobes (Hb) répondent à la formule générale :



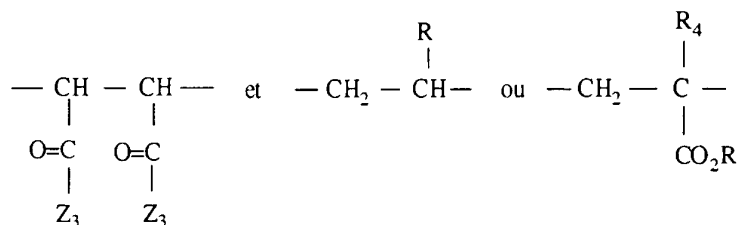
où R_4 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et Z_2 représente COR'_1 ; CONHR'_1 ou $\text{CONR}'_1 \text{R}'_2$ avec R'_1 et R'_2 un radical alkyle de C_2 - C_{30} , aryle ou alkyl-
 5 aryle de C_6 - C_{30} .

8. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que ledit copolymère correspond à la structure (III) de type (Hb)-(Hy) avec une répartition statistique des motifs hydrophiles (Hy) et des motifs hydrophobes (Hb) et répondant à la formule
 10 générale :



dans laquelle R_5 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, M^+ est un
 15 proton H^+ ou un atome alcalin, R_6 est un radical alkyle de 2 à 6 atomes de carbone et x prend une valeur de 0,4 à 0,8.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ledit copolymère correspond à la structure (IV) de type (Hy)-(Hb) dont les motifs hydrophiles (Hy) et les motifs hydrophobes (Hb) répondent aux formules respectives :
 20



dans lesquelles Z_3 représente un groupement OH ou une chaîne monoéther de polyoxyéthylène et R représente un radical hydrocarboné alkyle de 1 à 30 atomes de carbone.

- 5 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit copolymère est incorporé audit fluide à une concentration de 0,05 à 5 % en masse par rapport à l'eau présente.
- 10 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite concentration est de 0,25 à 2 % en masse par rapport à l'eau présente.
- 15 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, dans ledit fluide, ledit gaz comprend 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_2S et/ou du CO_2 .
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ledit fluide comprend du gaz naturel.
- 20 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ledit fluide comprend du gaz de pétrole et au moins un hydrocarbure liquide.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2733512

N° d'enregistrement
nationalFA 513778
FR 9505099

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 594 479 (IFP) * revendications 1-5,7,9 * * colonne 1, ligne 1 - ligne 8 * * exemple 9 * ---	1-4, 10-14
D,A	EP-A-0 323 774 (IFP) ---	
D,A	EP-A-0 582 507 (IFP) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		E21B C10L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
18 Janvier 1996		De Herdt, O
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		