



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1997/05/14

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1997/11/15

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2008/02/19

(30) Priorité/Priority: 1996/05/15 (FR96/06200)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07C 7/20* (2006.01),
C10L 3/00 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
SINQUIN, ANNE, FR;
VELLY, MARIE, FR;
DURAND, JEAN-PIERRE, FR

(73) Propriétaire/Owner:
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE POUR INHIBER OU RETARDER LA FORMATION OU L'AGGLOMERATION D'HYDRATES DANS UN EFFLUENT DE PRODUCTION

(54) Title: PROCESS TO INHIBIT OR DELAY THE FORMATION OR AGGLOMERATION OF HYDRATES IN A PRODUCTION STREAM

(57) **Abrégé/Abstract:**

On 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'au moins un homo- ou d'au moins un copolymère hydrosoluble dérivant d'au moins un monomère azoté choisi parmi les monomères cationiques, plus particulièrement ceux contenant au moins une fonction ammonium quaternaire, les monomères amphotères, plus particulièrement ceux contenant au moins une fonction ammonium quaternaire et au moins une fonction carboxylate ou sulfonate et divers monomères neutres, ledit homopolymère ou ledit copolymère hydrosoluble pouvant être neutre ou cationique, ou consister en un polyampholyte. L'homopolymère, le copolymère ou le mélange de polymères est incorporé au fluide à traiter en général à une concentration de 0,05% à 5% en masse par rapport à la teneur en eau du milieu. L'additif, composé d'un ou de plusieurs polymères, peut également être utilisé en mélange avec au moins un alcool (monoalocool 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 3,0% en masse d'additif par rapport à la teneur en eau du milieu.

PRECIS DE DIVULGATION

On 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'au moins un homo- ou d'au moins un copolymère hydrosoluble dérivant d'au moins un monomère azoté choisi parmi les monomères cationiques, plus particulièrement ceux contenant au moins une fonction ammonium quaternaire, les monomères amphotères, plus particulièrement ceux contenant au moins une fonction ammonium quaternaire et au moins une fonction carboxylate ou sulfonate et divers monomères neutres, ledit homopolymère ou ledit copolymère hydrosoluble pouvant être neutre ou cationique, ou consister en un polyampholyte.

L'homopolymère, le copolymère ou le mélange de polymères est incorporé au fluide à traiter en général à une concentration de 0,05% à 5% en masse par rapport à la teneur en eau du milieu.

L'additif, composé d'un ou de plusieurs polymères, peut également être utilisé en mélange avec au moins un alcool (monoalcoool 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 3,0% en masse d'additif par rapport à la teneur en eau du milieu.

PROCÉDÉ POUR INHIBER OU RETARDER LA FORMATION OU L'AGGLOMÉRATION D'HYDRATES DANS UN EFFLUENT DE PRODUCTION

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 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 homopolyacrylamides et des copolymères-acrylamide-acrylates ; et la demande de brevet EP-A-457375, qui décrit l'utilisation de composés tensioactifs anioniques, tels que les acides alkylarylsulfoniques et leurs sels
5 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
1 0 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
1 5 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 la poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), de l'hydroxyéthyl cellulose et de leurs
2 0 mélanges ou d'un terpolymère à base de N-vinyl-2-pyrrolidone, N-vinyl-ε-caprolactame et de diméthylaminoéthyl méthacrylate commercialisé sous le nom de GAFFIX* VC-713. La demande internationale WO-A-9519408 décrit plus généralement l'utilisation de polymères aliphatiques contenant des N-hétérocycles carbonylés dans des formulations complexes. Il en est de même de la demande
2 5 internationale WO-A-9532356, qui décrit notamment l'utilisation de terpolymère à base de N-vinyl-2-pyrrolidone, d'acrylamido méthyl propane sulfonate et d'acrylamide. Enfin, les demandes internationales WO-A-9517579 et WO-A-9604462 décrivent l'utilisation de dérivés ammonium, sulfonium et phosphonium alkylés soit seuls soit mélangés à un inhibiteur de corrosion.

3 0

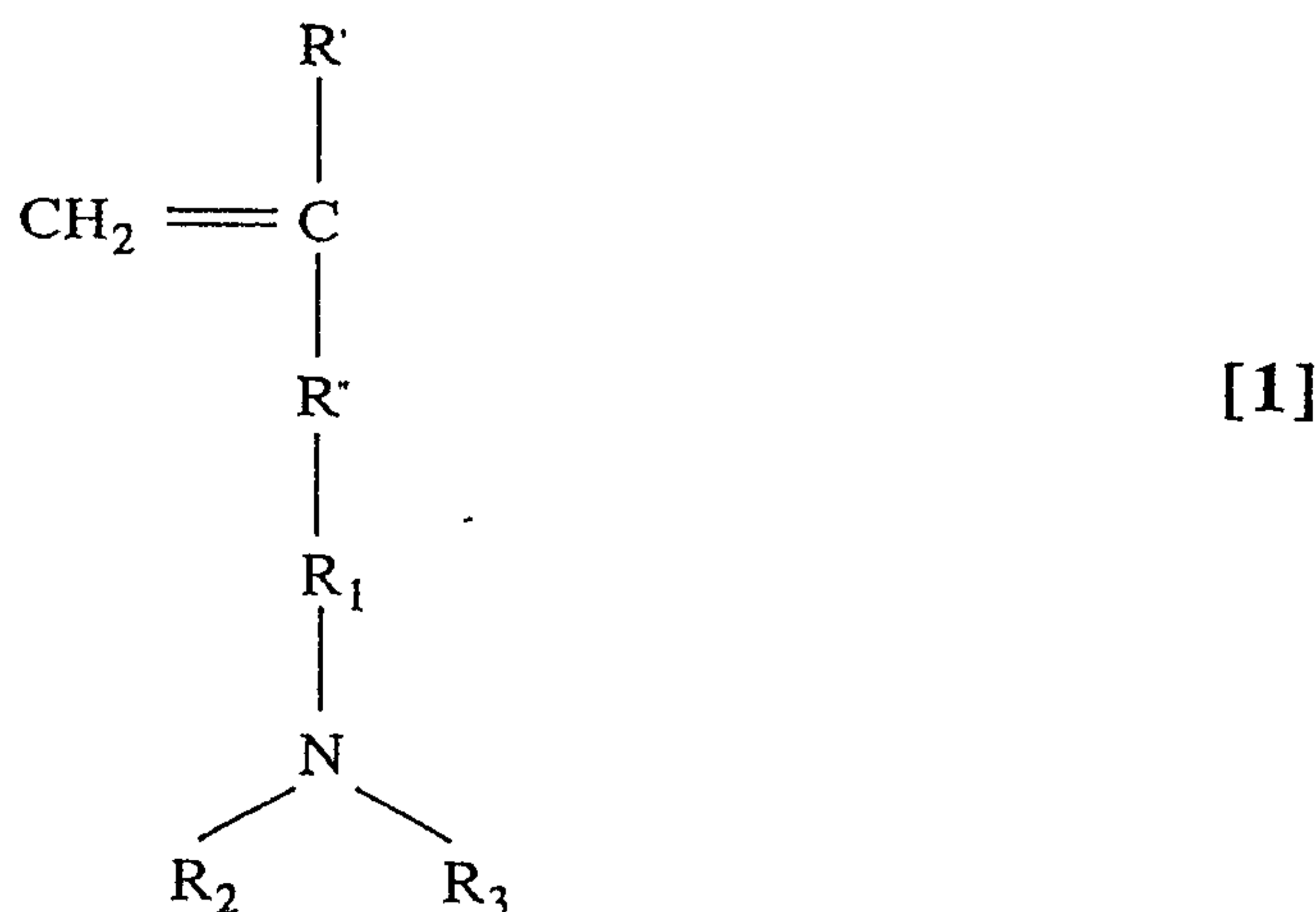
On a maintenant découvert que certains polymères hydrosolubles qui peuvent être des homopolymères ou des copolymères neutres ou chargés positivement, ou encore des polyampholytes et qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères azotés, permettent, à de faibles concentrations, d'inhiber ou de retarder la formation, la
3 5 croissance et/ou l'agglomération des hydrates de gaz naturel, de gaz de pétrole ou

* (marque de commerce)

d'autres gaz, avec une efficacité très nettement supérieure aux composés précédemment décrits.

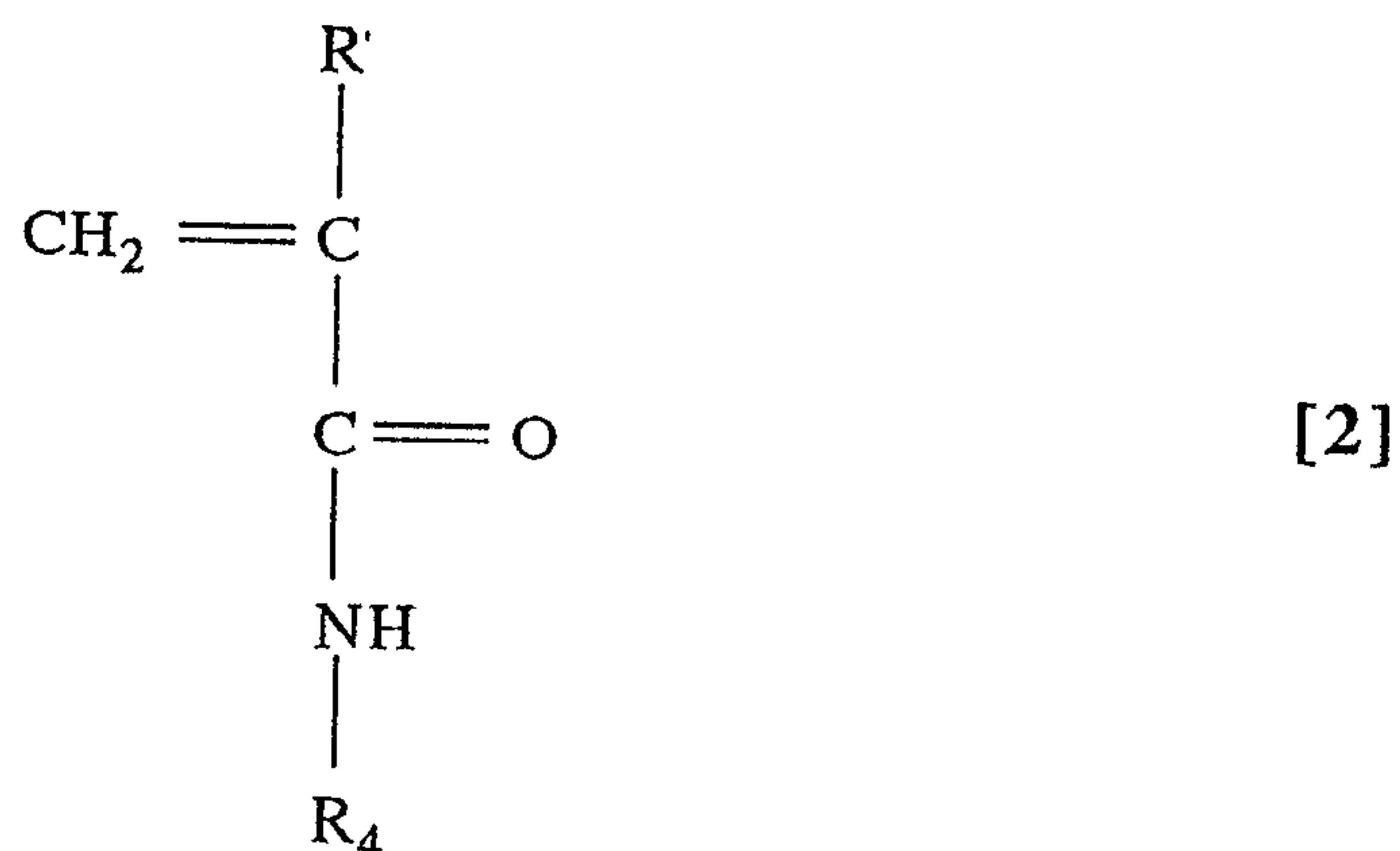
5 Ainsi, l'invention propose un procédé pour inhiber ou retarder la formation, la croissance et/ou l'agglomération des hydrates au sein d'un fluide comprenant de l'eau et un gaz, dans des conditions où des hydrates peuvent se former (à partir de l'eau et du gaz), caractérisé en ce qu'on incorpore audit fluide au moins un homopolymère ou copolymère hydrosoluble défini d'une manière générale comme dérivant d'au moins un monomère azoté choisi parmi les monomères cationiques (ou chargés
1 0 positivement), les monomères amphotères (c'est-à-dire comportant à la fois une charge positive et une charge négative) et les monomères neutres choisis parmi :

- les monomères [A] possédant au moins une fonction amine tertiaire et éventuellement au moins une fonction amide sur une chaîne latérale et répondant à la
1 5 formule générale [1] :



2 0 dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R'' est choisi parmi les groupements divalents -COO-, -CO-NH-, -CO-NH-CO-NH- ou -C₆H₄-, R₁ est choisi parmi les groupements divalents suivants -(CH₂)_n-, avec 1 ≤ n ≤ 3, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)₂-(CH₂)₂- ou -CH₂-CH(OH)CH₂-, R₂ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle ou iso-propyle, R₃ est un atome
2 5 d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle ;

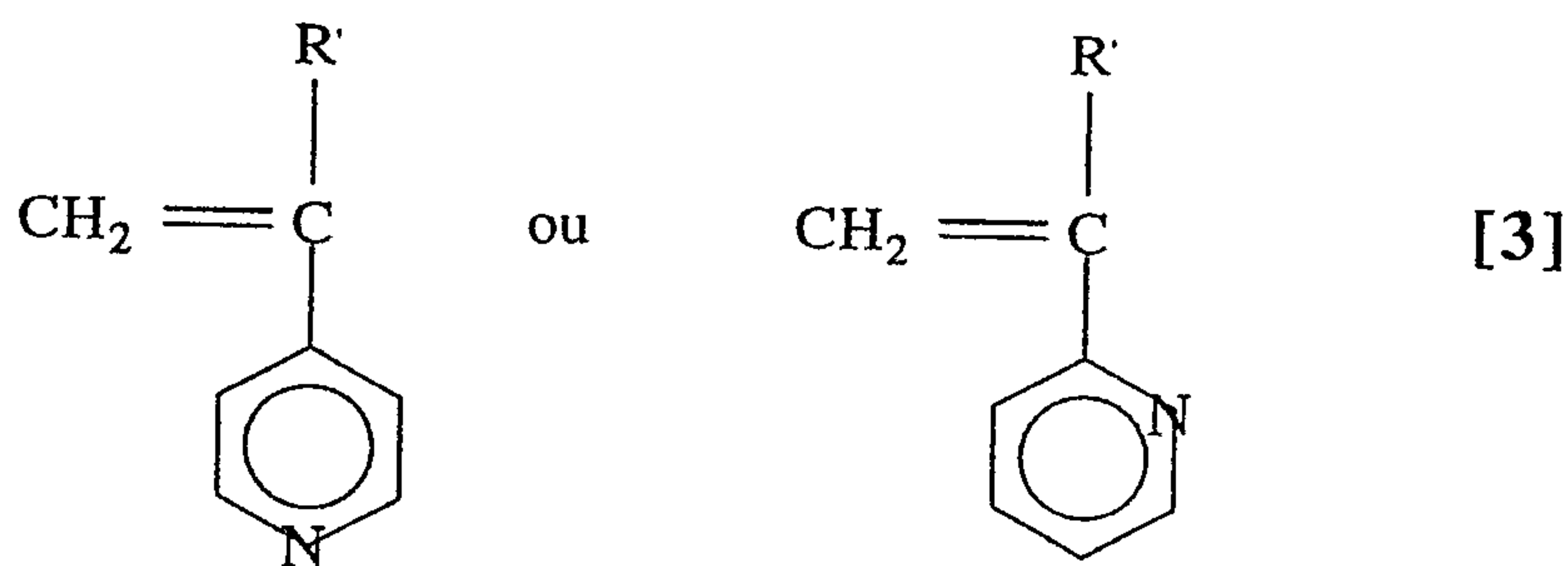
- les monomères [B] possédant au moins une fonction amide sur une chaîne latérale et répondant à la formule générale [2] :



5

dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle et R₄ un groupement -C(CH₃)₂-CH₂-CO-CH₃ ou -CH₂OH ;

1 0 - les monomères [C] possédant un radical azoté aromatique pendant et répondant à la formule générale [3] :

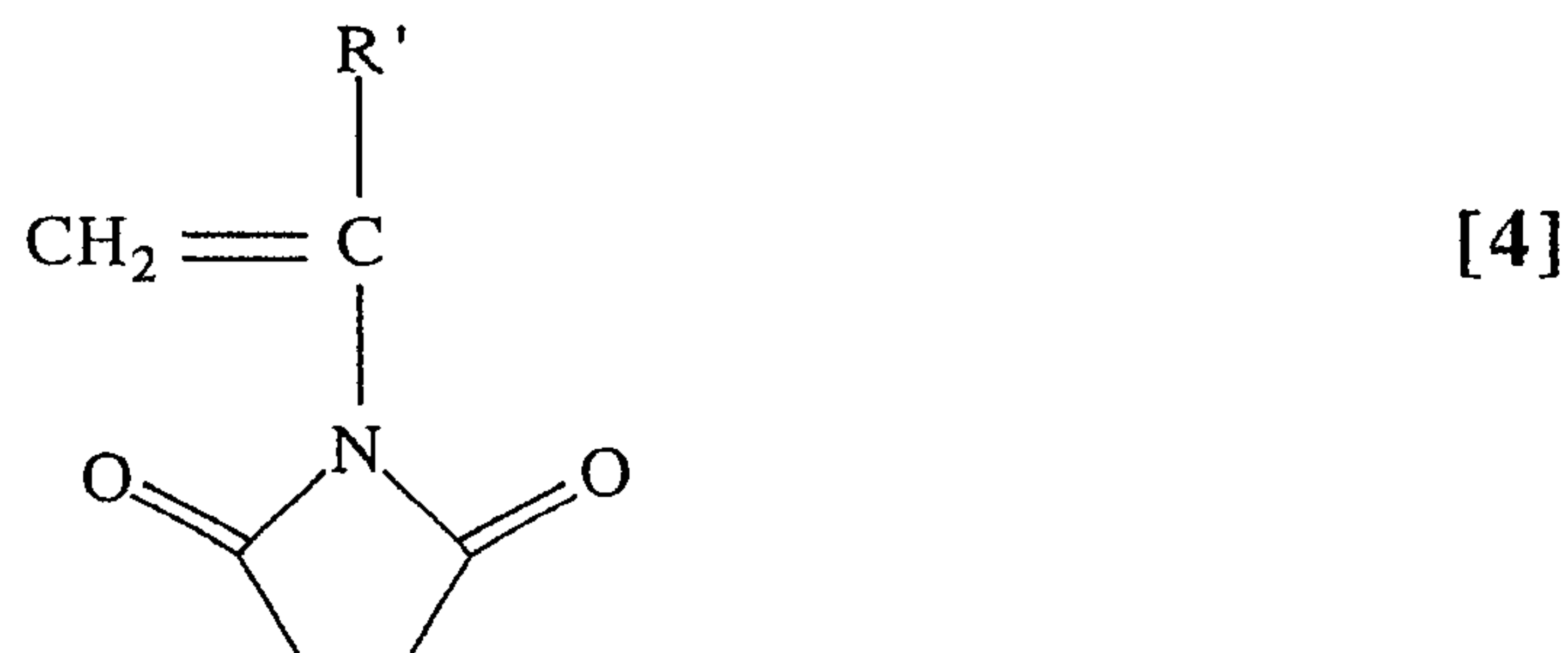


1 5

dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ;

- les monomères [D] possédant une fonction succinimide sur une chaîne latérale et répondant à la formule générale [4] :

2 0



dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ;

5 - et les monomères [E], répondant à la formule générale [5] :



1 0 dans laquelle, R₅ est une chaîne alkyle C_nH_{2n+1}, avec 1 ≤ n ≤ 10, ou un groupement hydroxyle ou un groupement -(CH₂)₂-CO-NH₂.

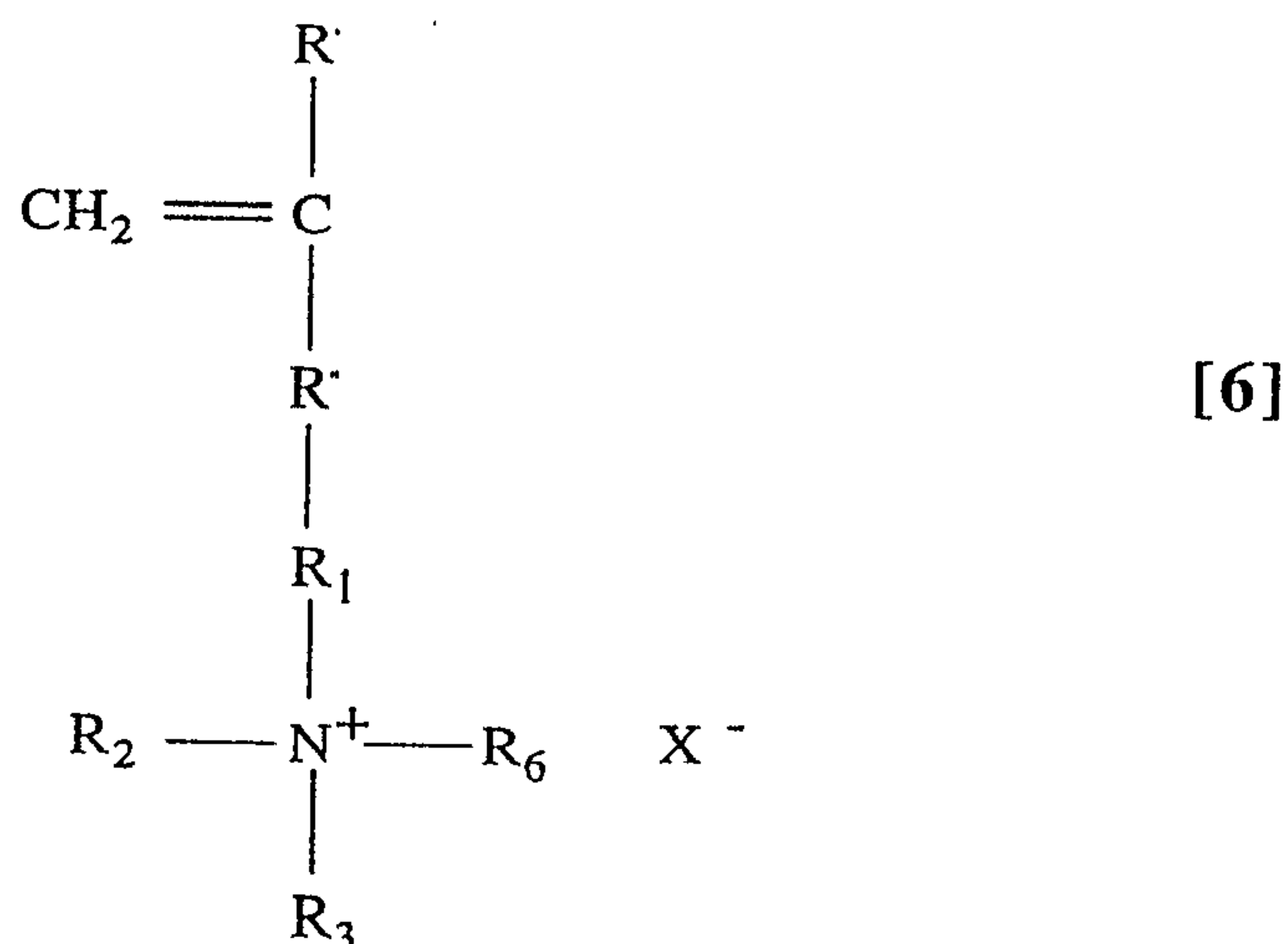
Comme exemples de monomères neutres illustrant ces formules, on peut citer le diméthyl-amino-éthyl acrylate et le diméthyl-amino-éthyl méthacrylate.

1 5

Les monomères cationiques considérés plus particulièrement dans la définition des polymères de l'invention sont ceux qui comportent des groupements ammonium quaternaire. Il peut s'agir de monomères dérivant de la quaternisation par chlorométhylation, sulfométhylation, sulfoéthylation ou chlorobenzoylation des monomères de type [A], [C] ou [E] décrits ci-dessus. Ces monomères cationiques [F], [G] et [H] répondent respectivement aux formules générales [6], [7] et [8] ci-après :

2 0

- les monomères [F], à la formule générale [6] :



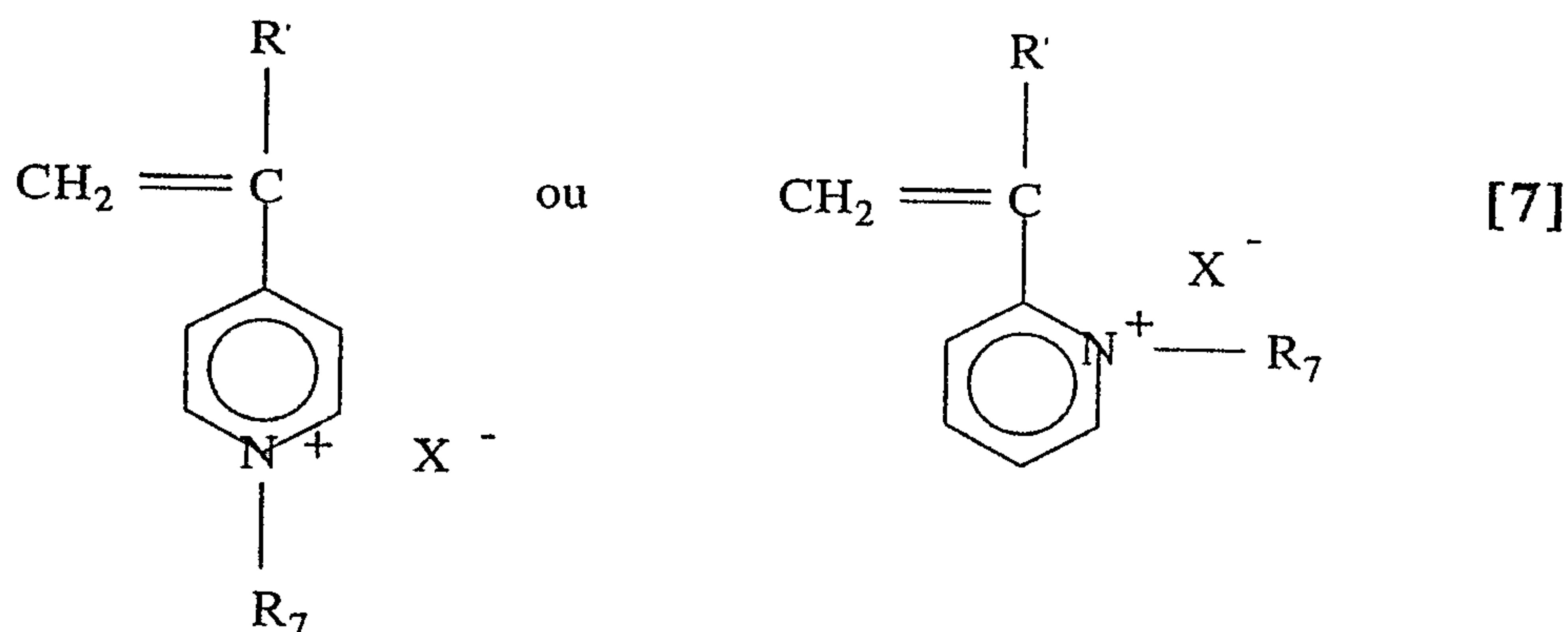
5

dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R'' est choisi parmi les groupements divalents -COO-, -CO-NH-, -CO-NH-CO-NH- ou -C₆H₄-, R₁ est choisi parmi les groupements divalents suivants -(CH₂)_n-, avec 1 ≤ n ≤ 3, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)₂-(CH₂)₂- ou -CH₂-CH(OH)CH₂-, R₂ est un atome d'hydrogène, ou un radical méthyle, éthyle ou iso-propyle, R₃ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, R₆ est choisi parmi les groupements méthyle, éthyle ou benzyle et X est un ion chlorure ou un ion CH₃OSO₃⁻ ;

10

- les monomères [G], à la formule générale [7] :

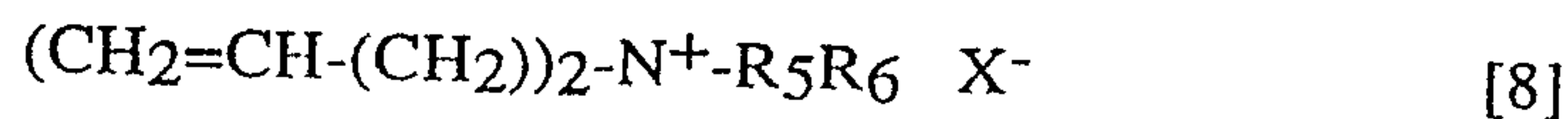
15



dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R₇ un groupement -C(CH₃)₂-CO-CH₃, -CH₂OH, méthyle, éthyle ou benzyle et X est un ion chlorure ou un ion CH₃OSO₃⁻ ;

5

- et les monomères [H], à la formule générale [8] :



10

dans laquelle, R₅ est une chaîne alkyle C_nH_{2n+1}, avec $1 \leq n \leq 10$, un groupement hydroxyle ou un groupement (CH₂)₂-CO-NH₂, R₆ est choisi parmi les groupements méthyle, éthyle ou benzyle et X est un ion chlorure ou un ion CH₃OSO₃⁻.

15

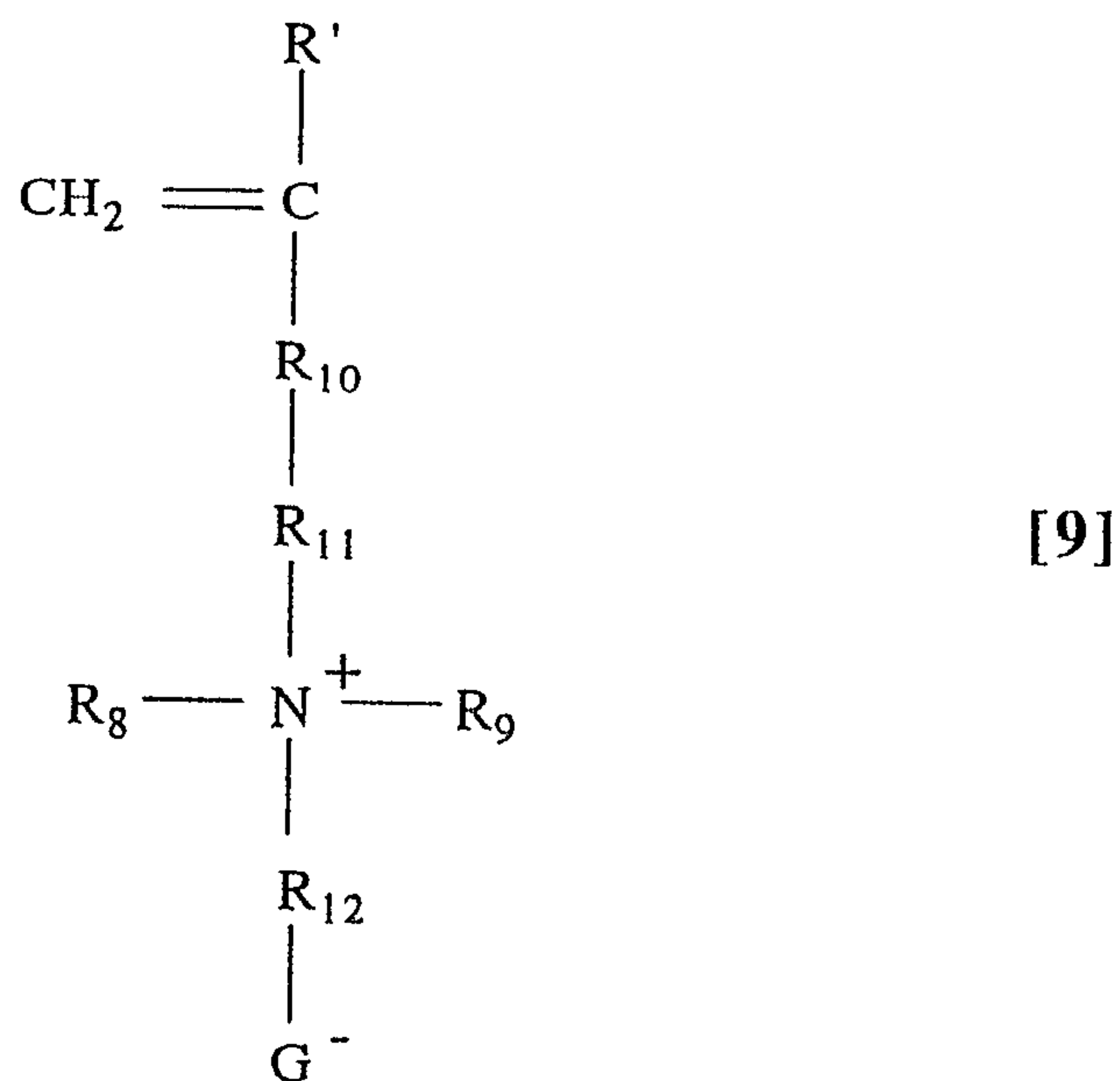
Comme exemples de monomères cationiques, on peut citer le chlorure de méthacrylate-éthyl-triméthyl ammonium, le chlorure de méthacrylamido-N-propyl-triméthyl ammonium et le chlorure de diallyl-diméthyl ammonium.

20

Les monomères amphotères [I], [J] et [K] (comportant à la fois une charge positive et une charge négative) considérés dans la définition des polymères de l'invention répondent aux formules générales suivantes :

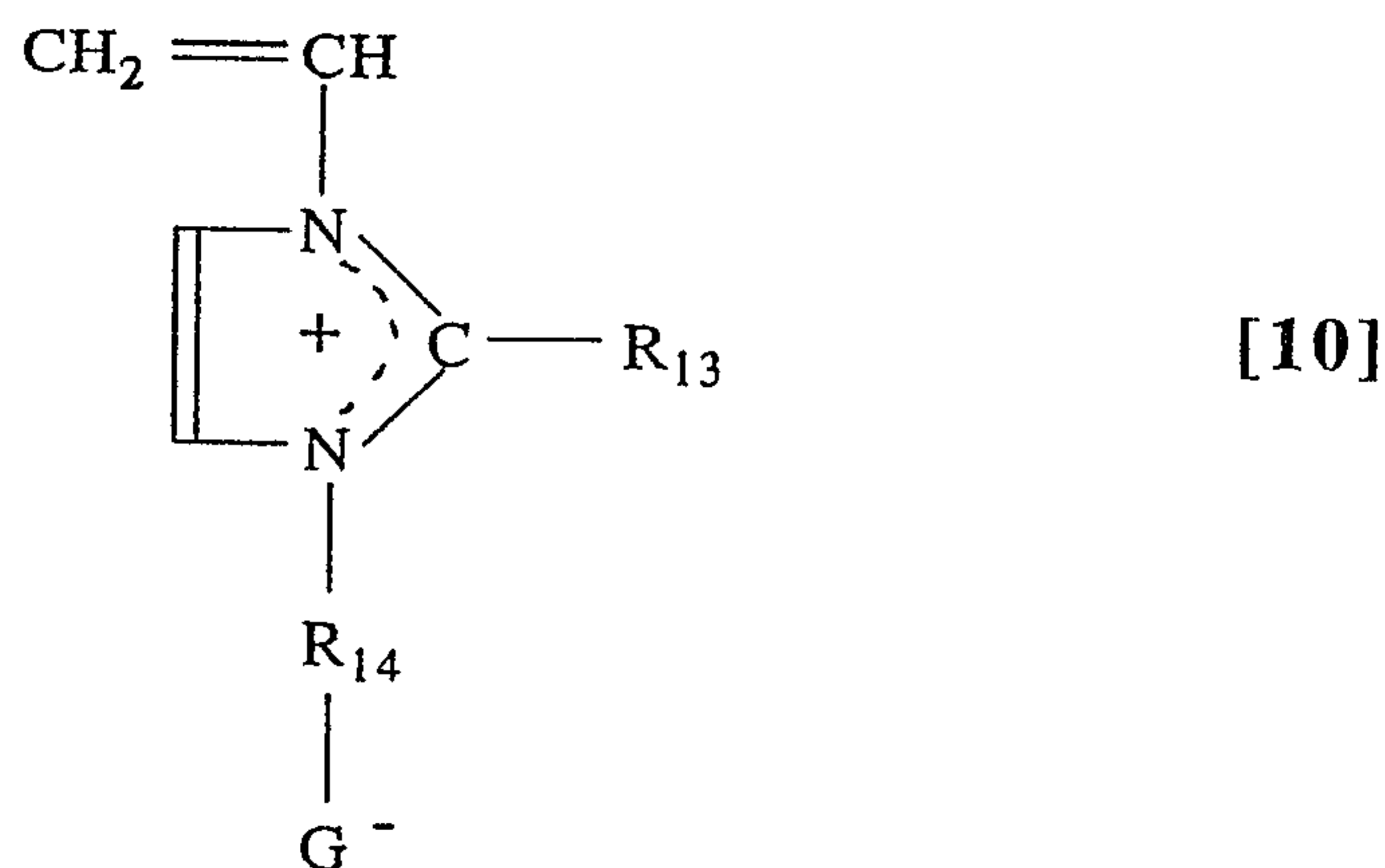
- les monomères [I], à la formule générale [9] :

25



dans laquelle R', R₈ et R₉ sont soit des atomes d'hydrogène soit des groupements méthyle, R₁₀ est choisi parmi les groupements divalents -COO- ou -CO-NH-, R₁₁ et R₁₂ sont choisis parmi les groupements divalents suivants -(CH₂)_n-, avec 1 ≤ n ≤ 3, -C(CH₃)₂- ou -C(CH₃)₂-(CH₂)₂- et G⁻ est un groupement chargé négativement de type carboxylate ou sulfonate ;

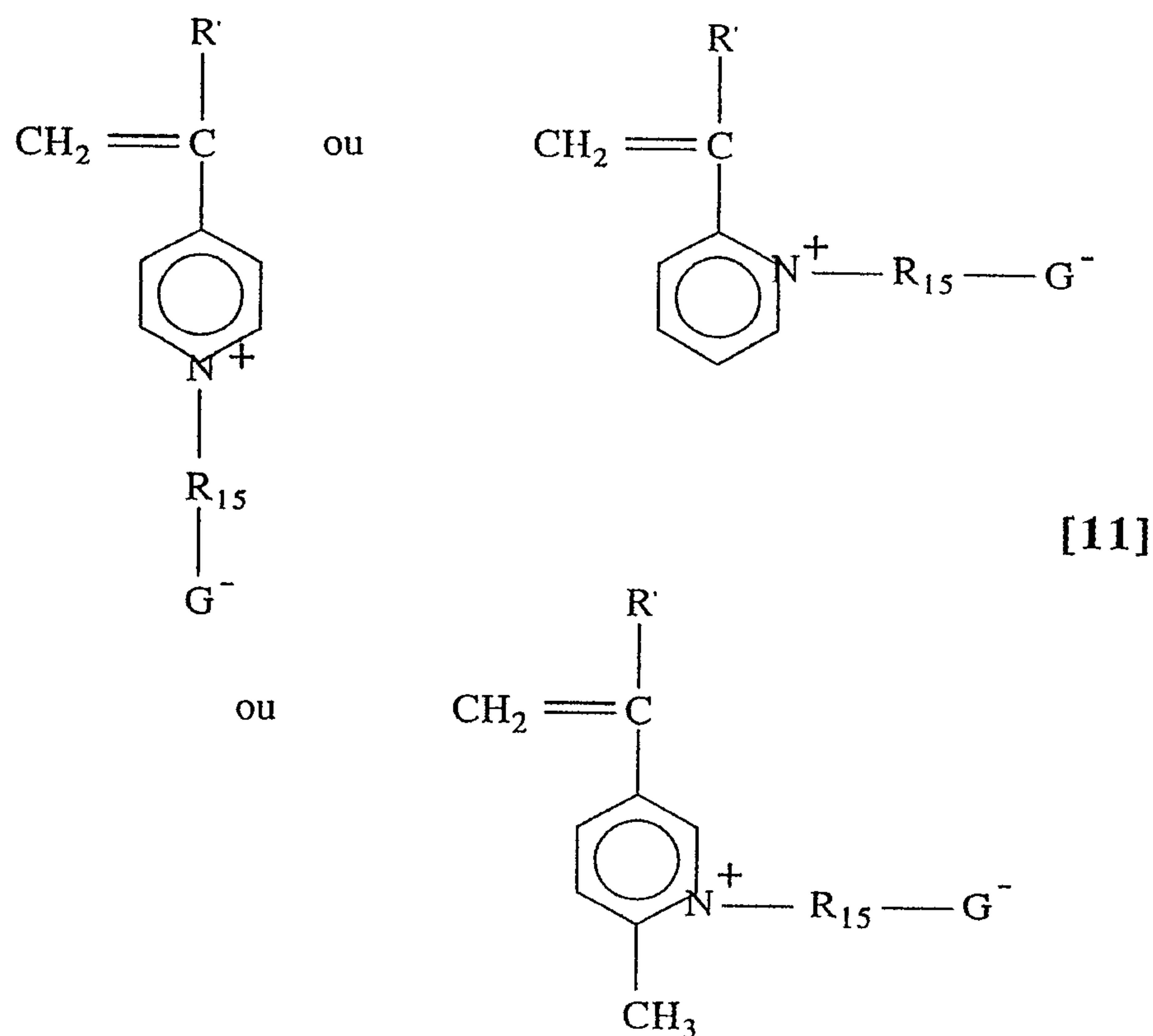
- les monomères [J], à la formule générale [10] :



10

dans laquelle R_{13} est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R_{14} est choisi parmi les groupements divalents $-(CH_2)_n-$, avec $1 \leq n \leq 4$, ou $-CH_2-C_6H_4-$ et G^- est un groupement chargé négativement de type carboxylate ou sulfonate ;

5 - et les monomères [K], à la formule générale [11] :



10 dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R_{15} est un groupement divalent de type $-(CH_2)_n-$, avec $1 \leq n \leq 4$, et G^- est un groupement chargé négativement de type carboxylate ou sulfonate.

15 Comme exemple de monomères amphotères, on peut citer le méthosulfonate d'acrylate d'éthyl-triméthyl ammonium

Les monomères cationiques, les monomères amphotères et les monomères neutres de [A] à [E] définis dans la description qui précède peuvent être inclus dans les homopolymères ou copolymères, en toutes proportions, c'est-à-dire allant, pour chacun, de 0 à 100% molaire.

5

L'invention propose également la mise en jeu comme additifs, de copolymères résultant de l'association d'au moins un des monomères décrits ci-dessus (monomère cationique, monomère amphotère et/ou monomère neutre de [A] à [E]), avec au moins un monomère anionique (ou chargé négativement) et/ou au moins un monomère neutre autre que ceux déjà décrits plus haut.

1 0

Les monomères anioniques considérés sont plus particulièrement des monomères contenant des groupements carboxylate ou des groupements sulfonate et plus précisément des monomères acrylate, méthacrylate, itaconate, 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonate, 2-méthacryloyloxy éthane sulfonate, 3-acrylamido-3-méthyl butanoate, styrène sulfonate, styrène carboxylate, vinyl sulfonate, anhydride maléique ou acide maléique.

1 5

Peuvent être associés aux monomères cationiques, aux monomères amphotères et/ou aux monomères neutres de [A] à [E] décrits ci dessus, également un ou plusieurs autres monomères azotés neutres tels que des monomères de type acrylamide, alkyl acrylamide ou vinyl acétamide.

2 0

Dans ces copolymères, les proportions en monomères cationiques, en monomères amphotères, en monomères neutres de [A] à [E], en monomères anioniques et/ou en les monomères neutres additionnels peuvent varier, pour chacun des monomères, par exemple de 1 à 99 %, plus particulièrement de 10 à 70 % en moles.

2 5

Les monomères cationiques, les monomères amphotères et les monomères neutres de [C] à [E] décrits ci-dessus peuvent encore être associés à un ou plusieurs autres monomères azotés neutres de type N-vinyl lactame, en particulier la N-vinyl-2-pyrrolidone, le N-vinyl- δ -valérolactame et le N-vinyl- ϵ -caprolactame.

3 0

Dans ces copolymères, les proportions en monomères cationiques, en monomères amphotères, en monomères neutres de [C] à [E] et en les monomères neutres additionnels peuvent varier, pour chacun des monomères, par exemple de 1 à 99 %, et plus particulièrement de 10 à 70 % en moles.

5

Compte tenu de la définition des homopolymères et des copolymères donnée plus haut, en relation avec la nature des monomères qui peuvent entrer dans leur constitution, les homopolymères et les copolymères considérés dans l'invention peuvent consister en des (co)polymères neutres, cationiques ou en des polyampholytes (ces derniers contenant à la fois des monomères chargés positivement et des monomères chargés négativement).

10

Les polymères décrits dans l'invention peuvent être linéaires ou ramifiés. Leur masse peut varier de 3000 à plusieurs millions.

15

Dans le procédé de l'invention, les homo et copolymères tels que décrits ci-dessus peuvent être ajoutés dans le fluide à traiter seuls ou sous forme de mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux. Lorsque plusieurs copolymères sont utilisés en mélange, il peut s'agir de copolymères qui diffèrent entre eux 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.

20

Les homo ou copolymères, ainsi que leurs mélanges en toutes proportions 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.

25

Par ailleurs, les homo ou 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) homo ou 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 homo ou

35

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.

5 La 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 d'additifs utilisés (alcool et polymères) et, d'autre part, - et surtout - en permettant d'opérer dans une gamme de températures beaucoup plus basses.

10

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

15

L'invention sera mieux comprise à la lecture des expérimentations suivantes, nullement limitatives. Les exemples 4 à 9 sont donnés à titre comparatif et ne font pas partie de l'invention.

20

Exemple 1

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

25

Le dispositif utilisé est constitué de tubes de diamètre 16 mm, dans lesquels sont introduits 8 ml d'une solution aqueuse à 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.

30

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

35

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'additif, et les temps de latence fournis pour un additif correspondent à une moyenne des temps mesurés sur 16 essais.

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

10

Dans les conditions opératoires mises en oeuvre, l'addition de 0,5% en masse d'un copolymère contenant 10% en mole de motifs diméthyl-amino-éthyl méthacrylate (MADAME) et 90% en mole de motifs acrylamide (AA) multiplie le temps de latence par approximativement 4,5, l'addition de 0,5% en masse d'un poly(chlorure de méthacrylate-éthyl-triméthyl ammonium) (MAC) conduit quant à lui à un temps d'induction qui est en moyenne plus de 7 fois supérieur à celui de l'eau pure. L'addition de 0,3% en masse d'un copolymère contenant 55% en mole de motifs acrylamide (AA) et 45% en mole de motifs chlorure de diallyl-diméthyl ammonium (DADMAC) permet de multiplier par plus 5 le temps de latence.

20

Enfin, l'addition de 0,5% en masse de poly(méthosulfate d'acrylate-éthyl-triméthyl ammonium) ou l'addition de 0,3% en masse d'un copolymère contenant 50% en mole de motifs de N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) et 50% en mole de motifs chlorure de méthacrylate-éthyl-triméthyl ammonium (MAC) ou encore d'un copolymère contenant 32% en mole de motifs [3-(2-acrylamido-2-méthyl-propyl-diméthyl-ammonio)-1-propane sulfonate] (AMPDAPS) et 68% en mole de motifs acrylamide (AA) inhibe la formation des hydrates de THF pendant une période supérieure à 6 heures.

25

30 De même, l'addition d'un mélange de type DADMAC + AA/MADAME (70/30 en moles) dans un rapport 60/40 en masse, à une concentration de 0,3% en masse par rapport à l'eau inhibe également la formation des hydrates de THF pendant une période supérieure à 6 heures.

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.

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.

L'addition de 0,15% en masse par rapport à l'eau, d'un copolymère contenant 50% en mole de motifs diméthyl-amino-éthyl acrylate (ADAME) et 50% en mole de motifs acide acrylique (Ac Acrylique) dans le milieu eau + 5% de méthanol multiplie le temps de latence par plus de 5.

Exemple 3

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.

L'addition de 0,5% en masse d'un poly(chlorure de diallyl-diméthyl ammonium) (DADMAC) permet de multiplier par environ 5 le temps de latence. L'addition de 0,5% en masse d'un poly[3-(2-acrylamido-2-méthyl-propyl-diméthyl-ammonio)-1-propane sulfonate] (AMPDAPS) permet de multiplier par environ 6 le temps de latence. Enfin, l'addition de 0,5% en masse d'un terpolymère contenant 50% en mole de motifs acrylamide (AA), 35% de mole de motifs chlorure de méthacrylamido-N-propyl-triméthyl ammonium (MAPTAC) et 15% de mole de motifs acrylate de sodium conduit à un temps de latence moyen plus de 7 fois supérieur à celui obtenu sans additif.

L'addition de 0,3% en masse d'un terpolymère contenant 60% en mole de motifs de type acrylamide, 25% en mole de motifs acrylamido-méthyl-propane sulfonate (AMPS) et 15% en mole de motifs chlorure de méthacrylamido-N-propyl-

triméthyl ammonium (MAPTAC) ou de 0,3% en masse d'un copolymère PVP/AMPDAPS (60/40 en moles) inhibent la formation des hydrates de THF pendant une période supérieure à 6 heures.

5

Exemples 4, 5, 6, 7, 8 et 9 (comparatifs)

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) :

10

Ex. 4 : Polyvinylpyrrolidone (poids moléculaire 10 000 ; 0,5% en masse)

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

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

Ex. 7 : Chlorure de tétrabutyl ammonium (0,5% en masse)

15 Ex. 8 : HE-300 (terpolymère N-vinyl-2-pyrrolidone / acrylamido-méthyl-propane-sulfonate / acrylamide : 0,3% en masse)

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

20

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
- MADAME/AA (10/90)	0,5	" "	155
- MAC	0,5	" "	270
- ADQUAT	0,5	" "	>360
- DADMAC/AA (45/55)	0,3	" "	180
- PVP/MAC (50/50)	0,3	" "	>360
- AMPDAPS/AA (32/68)	0,3	" "	>360
- DADMAC + AA/MADAME (70/30) [40/60 en masse]	0,3	" "	>360
Ex. 2 :			
- sans additif	/	eau + 5% MeOH/THF à -1°C	29
- ADAME/ Ac. Acrylique (50/50)	0,15	" "	148
Ex.3 :			
- sans additif	/	NaCl 3,5%/THF à 0°C	42
- DADMAC	0,5	" "	220
- AMPDAPS	0,5	" "	248
- MAPTAC/AA/Ac.acrylique (50/35/15)	0,5	" "	302
- AA/AMPS/MAPTAC (60/25/15)	0,5	" "	>360
- PVP/AMPDAPS (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	" "	48
Ex. 8 :	0,3	" "	150
Ex. 9 :	0,3	NaCl 3,5%/THF à 0°C	204

Exemple 10 :

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

10 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 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 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.

15

20 Pour déterminer l'efficacité des additifs selon l'invention, on 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 progressive de la température (0,5°C/min) de 17°C à 5°C, qui correspond à la température expérimentale choisie.

25 Le principe de ces essais est de déterminer, d'une part la 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.

30

35 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.

35

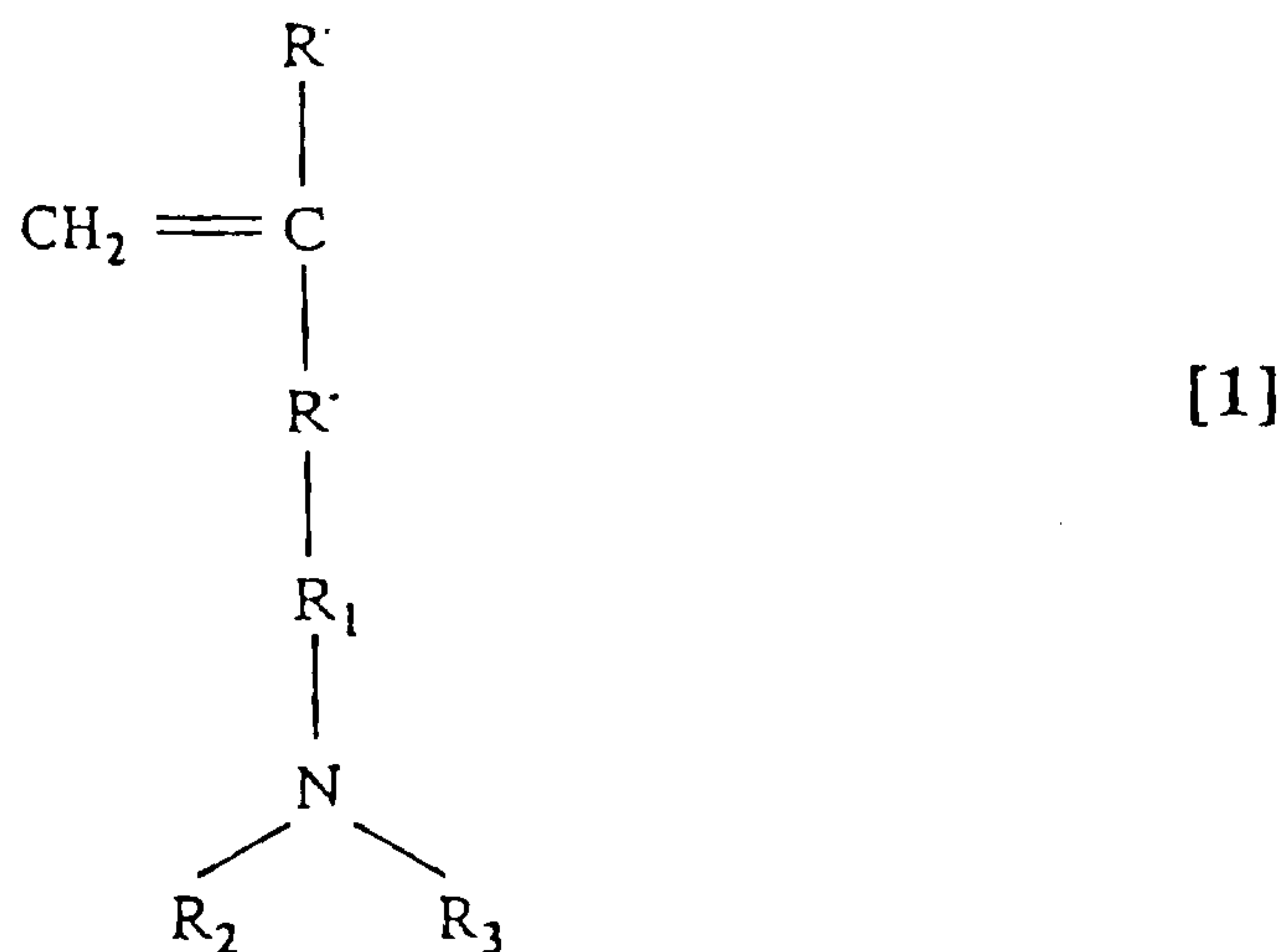
L'addition de 0,3% en poids du terpolymère AA/AMPS/MAPTAC (60/25/15) inhibe totalement la formation des hydrates de méthane dans les conditions de pression et de température imposées pour ce test même après 24 heures de circulation.

REVENDICATIONS

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**, du gaz naturel, du gaz de pétrole ou d'autres gaz, dans des conditions où des hydrates peuvent se former à partir de l'eau et dudit gaz, caractérisé en ce qu'il comprend l'incorporation audit fluide d'au moins un homopolymère ou copolymère hydrosoluble dérivant d'au moins un monomère azoté choisi parmi les monomères cationiques, les monomères amphotères et les monomères neutres choisis parmi

10

- les monomères [A] répondant à la formule générale [1] :



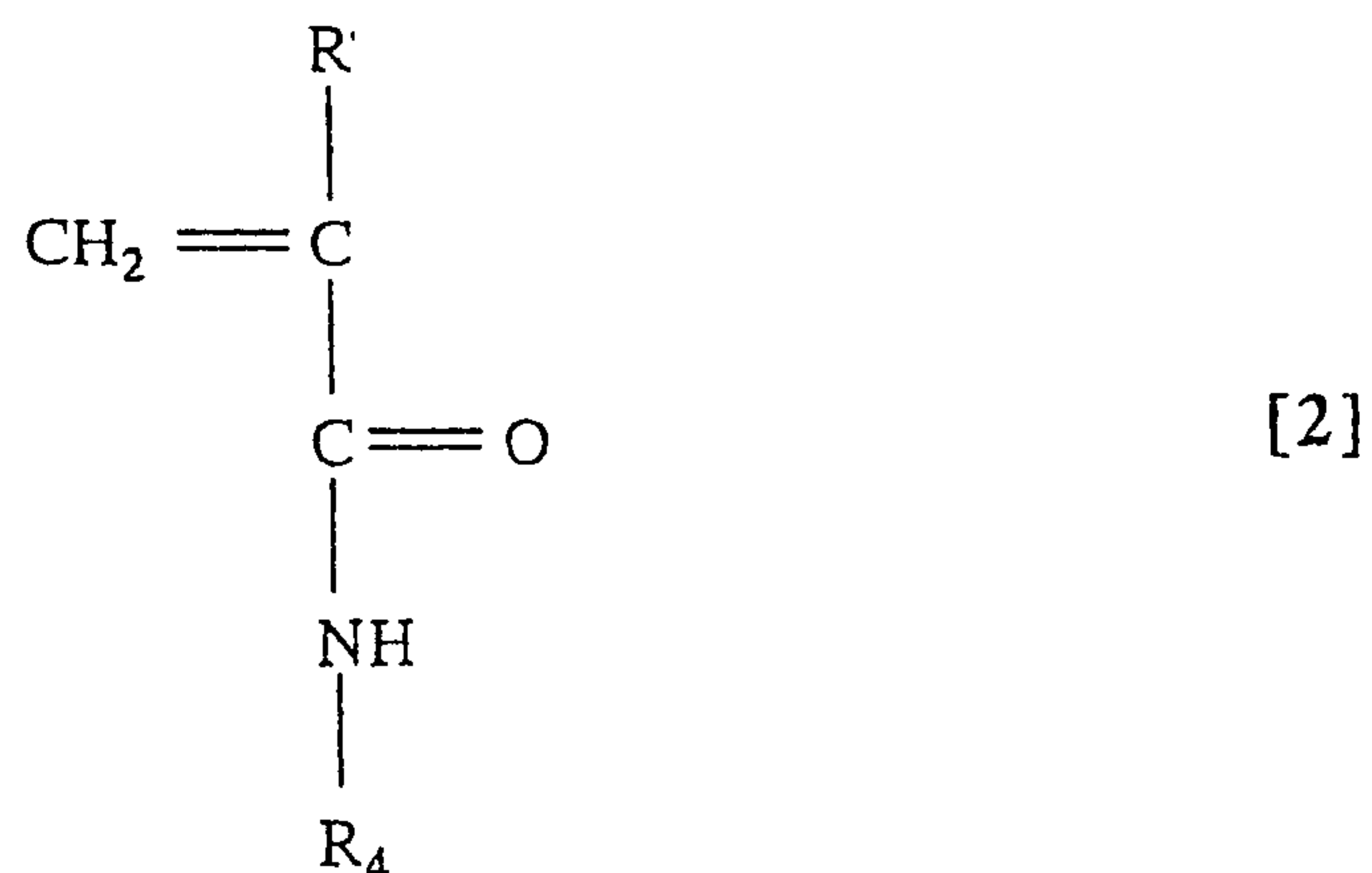
20

dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R'' est choisi parmi les groupements divalents -COO-, -CO-NH-, -CO-NH-CO-NH- ou -C₆H₄-, R₁ est choisi parmi les groupements divalents suivants -(CH₂)_n-, avec 1 ≤ n ≤ 3, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)₂-(CH₂)₂- ou -CH₂-CH(OH)CH₂-, R₂ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle ou iso-propyle, R₃ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle

30

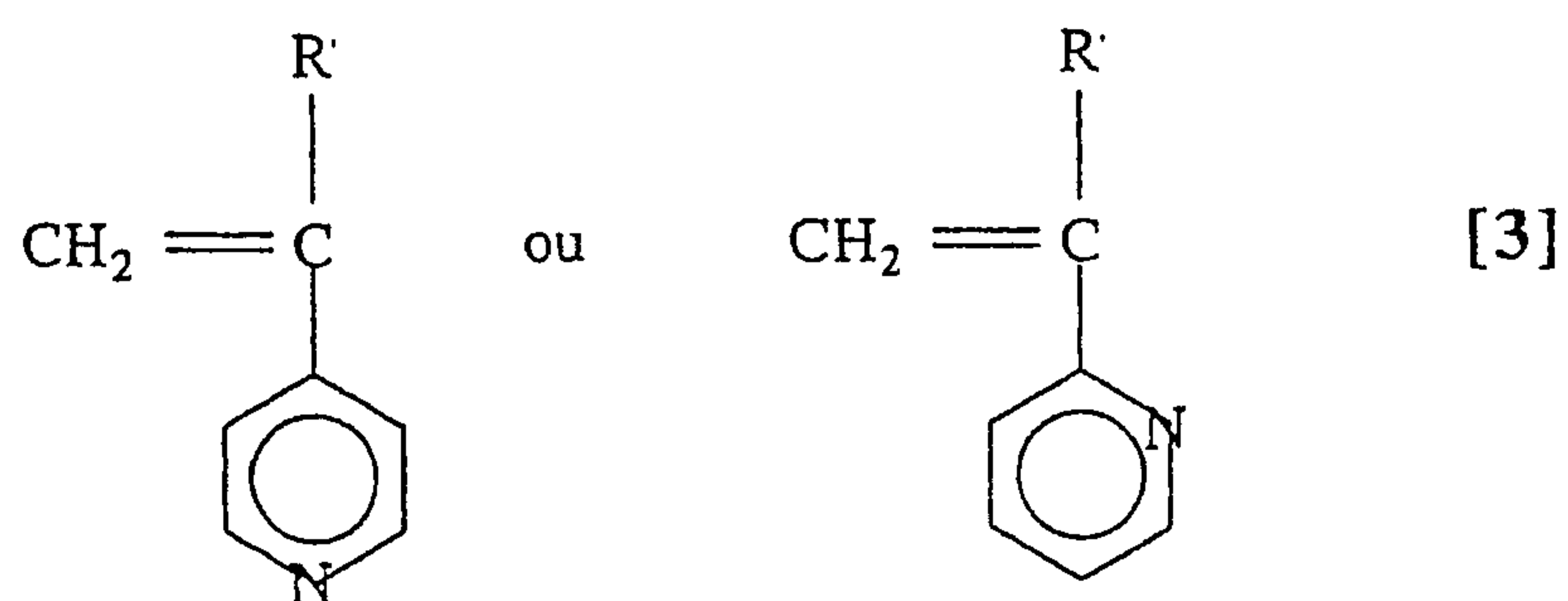
- les monomères [B] répondant à la formule générale [2] :

21



10 dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle et R₄ un groupement -C(CH₃)₂-CH₂-CO-CH₃ ou -CH₂OH

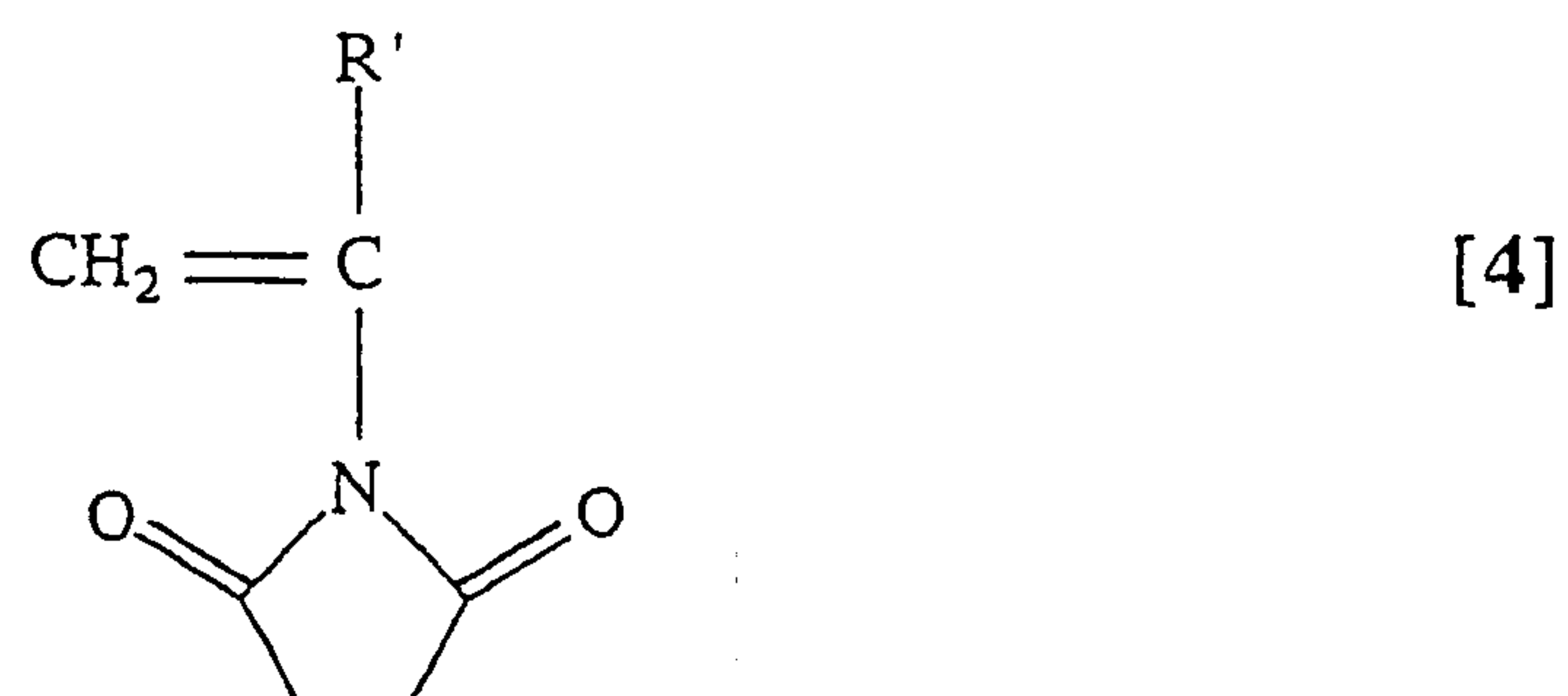
- les monomères [C] répondant à la formule générale [3] :



20

dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle

- les monomères [D] répondant à la formule générale [4] :



30

dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle

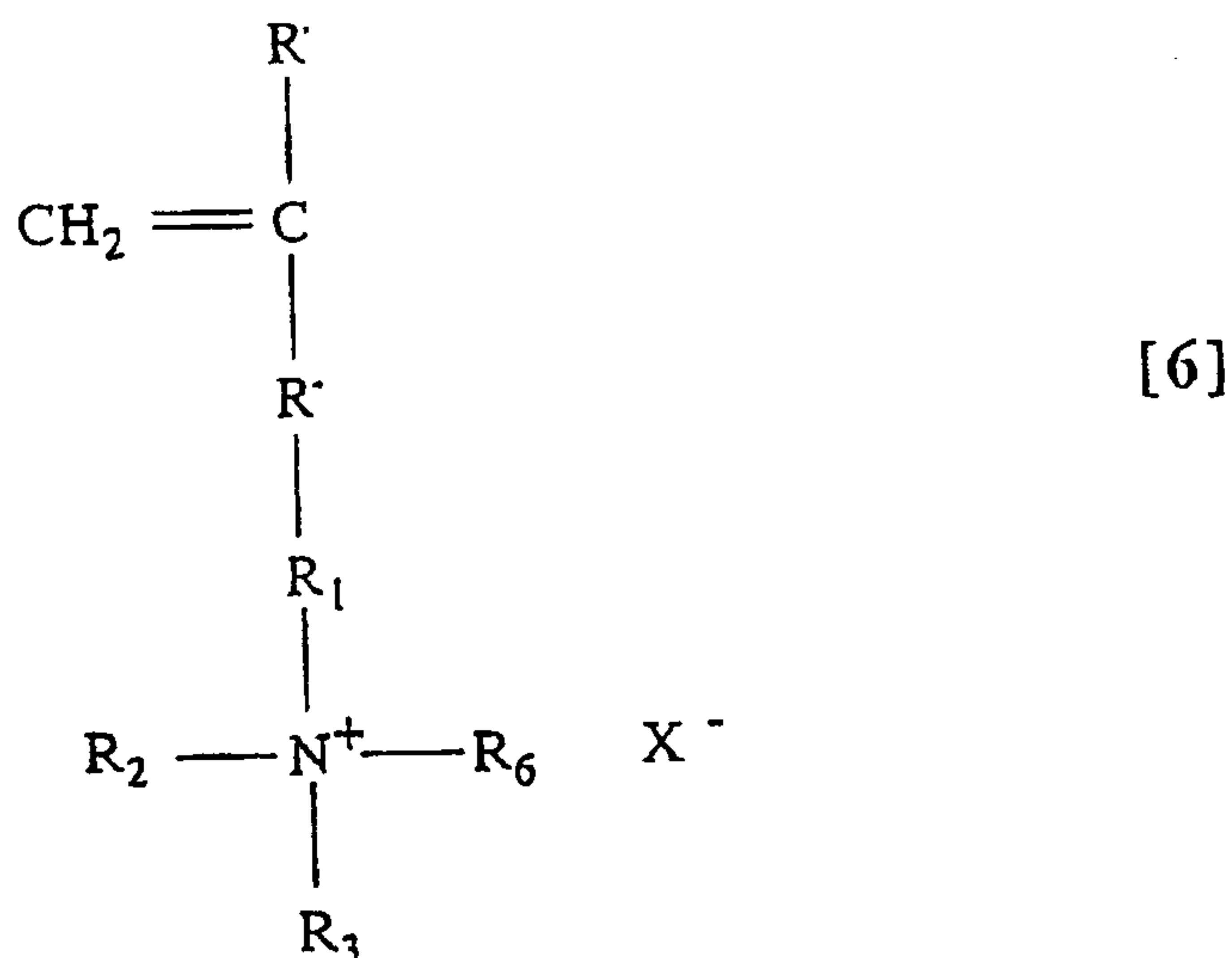
- et les monomères [E] répondant à la formule générale [5] :



dans laquelle, R₅ est une chaîne alkyle C_nH_{2n+1}, avec $1 \leq n \leq 10$, ou un groupement hydroxyle ou un groupement (CH₂)₂-CO-NH₂ ;

10 dans lequel lesdits monomères cationiques sont choisis parmi:

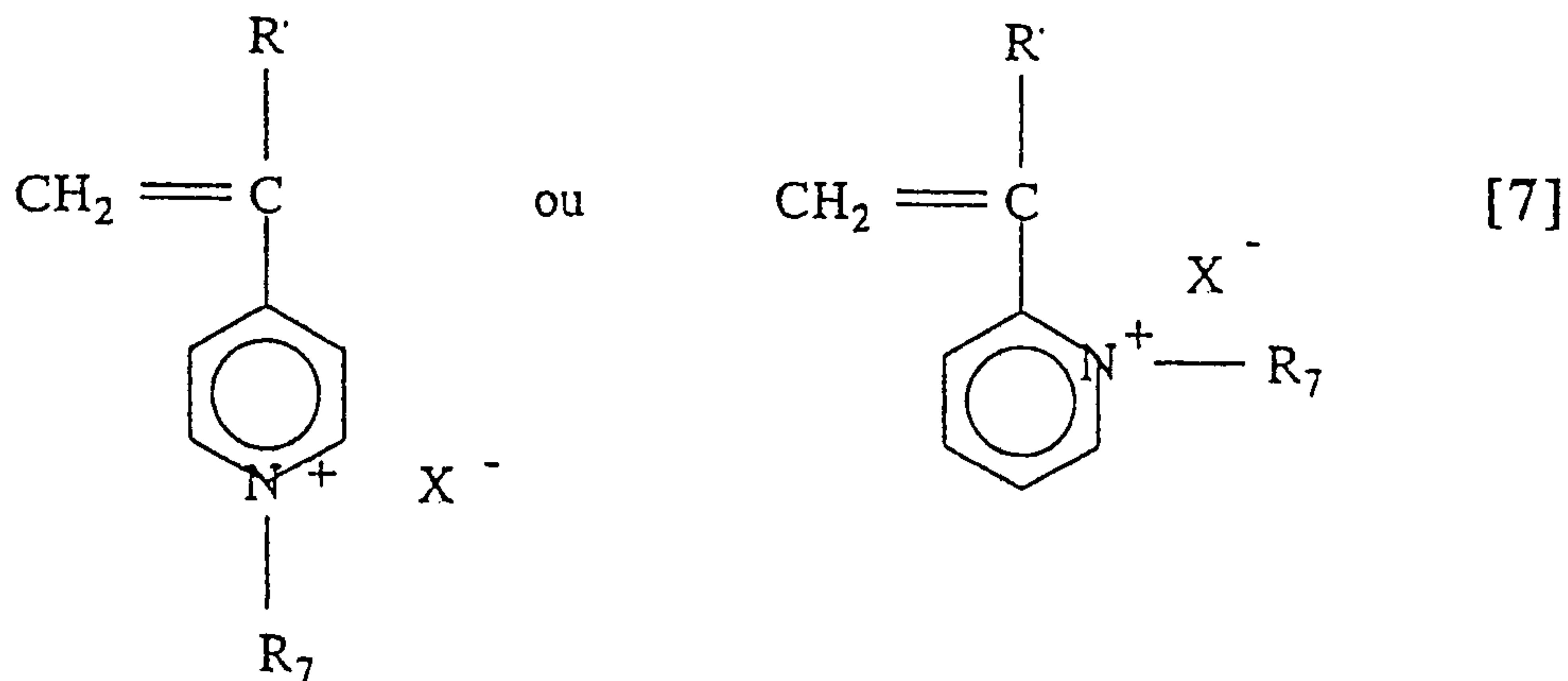
- les monomères [F] répondant à la formule générale [6] :



dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R'' est choisi parmi les groupements divalents -COO-, -CO-NH-, -CO-NH-CO-NH- ou -C₆H₄-, R₁ est choisi parmi les groupements divalents suivants -(CH₂)_n-, avec $1 \leq n \leq 3$, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)₂-(CH₂)₂- ou -CH₂-CH(OH)CH₂-, R₂ est un atome d'hydrogène, ou un radical méthyle, éthyle ou iso-propyle, R₃ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, R₆ est choisi parmi les groupements méthyle, éthyle ou benzyle et X est un ion chlorure ou un ion CH₃OSO₃⁻ ;

- les monomères [G] répondant à la formule générale [7] :

23



10 dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R₇ un groupement -C(CH₃)₂-CO-CH₃, -CH₂OH, méthyle, éthyle ou benzyle et X est un ion chlorure ou un ion CH₃OSO₃⁻ ;

- et les monomères [H] répondant à la formule générale [8] :

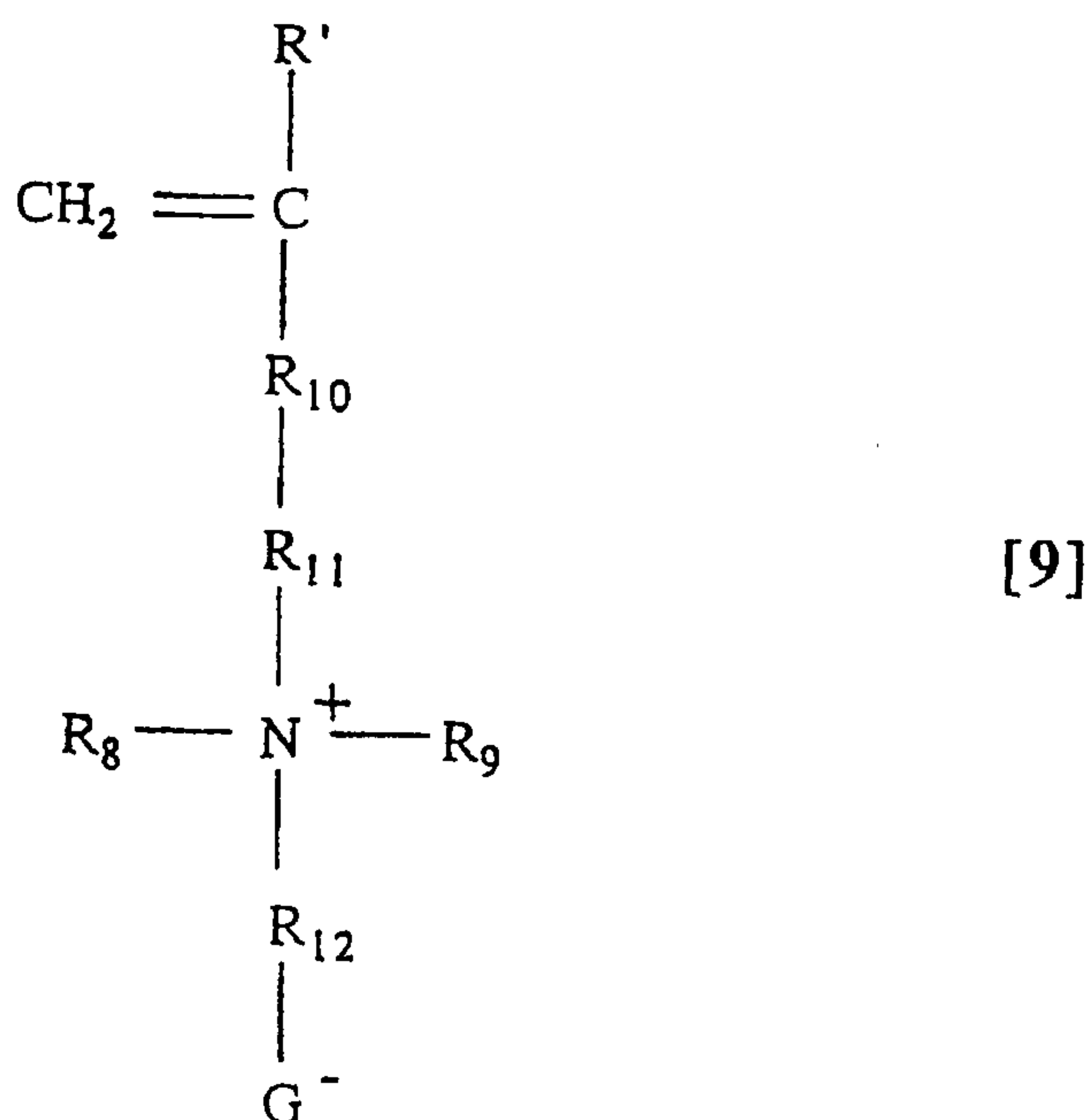


dans laquelle, R₅ est une chaîne alkyle C_nH_{2n+1}, avec 1 ≤ n ≤ 10, un groupement hydroxyle ou un groupement (CH₂)₂-CO-NH₂, R₆ est choisi parmi les groupements méthyle, éthyle ou benzyle et X est un ion chlorure ou un ion CH₃OSO₃⁻ ; et

20 dans lequel lesdits monomères amphotères sont choisis parmi:

- les monomères [I] répondant à la formule générale [9] :

24

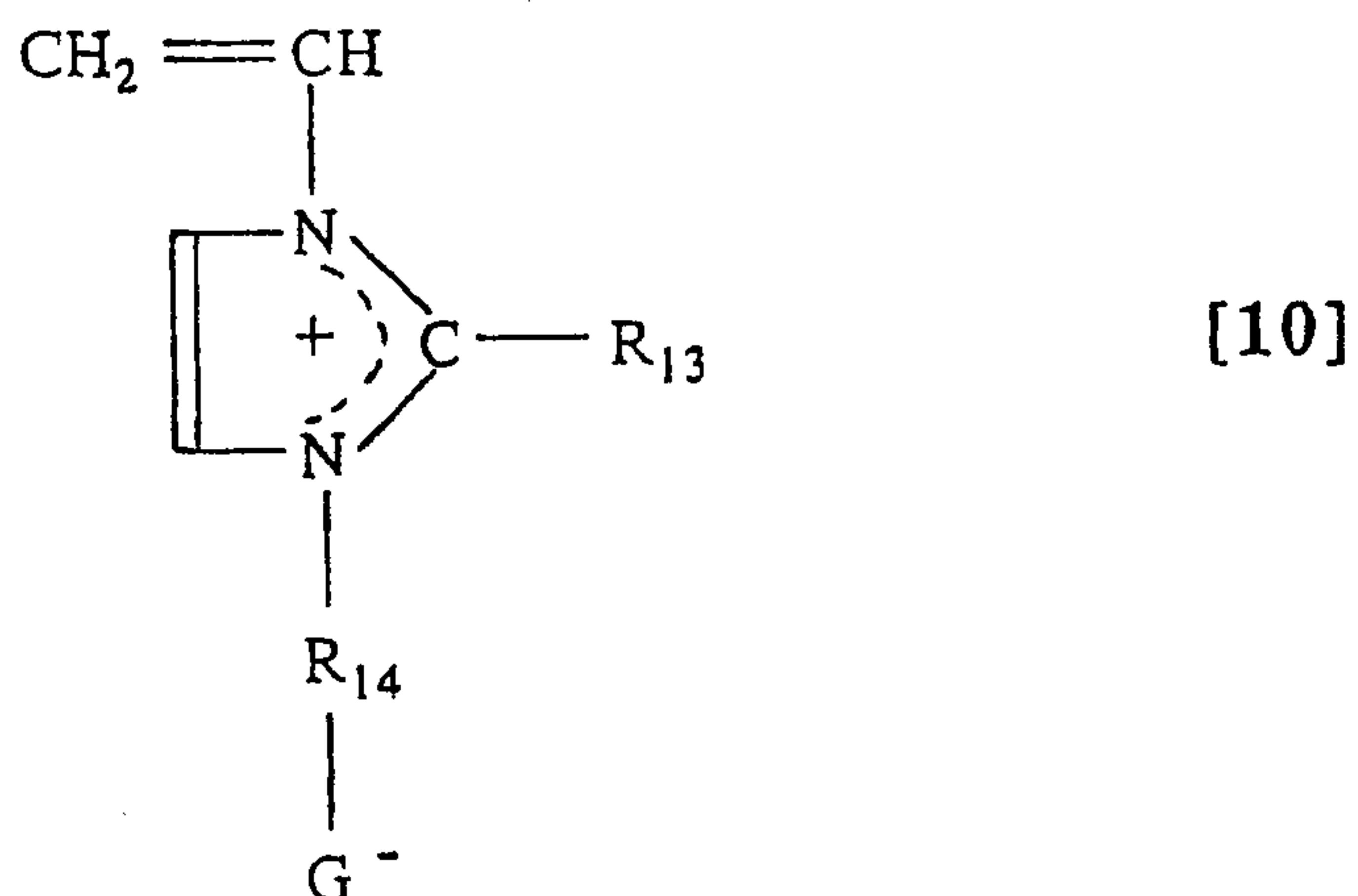


10

dans laquelle R' , R_8 et R_9 sont soit des atomes d'hydrogène soit des groupements méthyle, R_{10} est choisi parmi les groupements divalents $-COO-$ ou $-CO-NH-$, R_{11} et R_{12} sont choisis parmi les groupements divalents suivants $-(CH_2)_n-$, avec $1 \leq n \leq 3$, $-C(CH_3)_2-$ ou $-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-$ et G^- est un groupement chargé négativement de type carboxylate ou sulfonate;

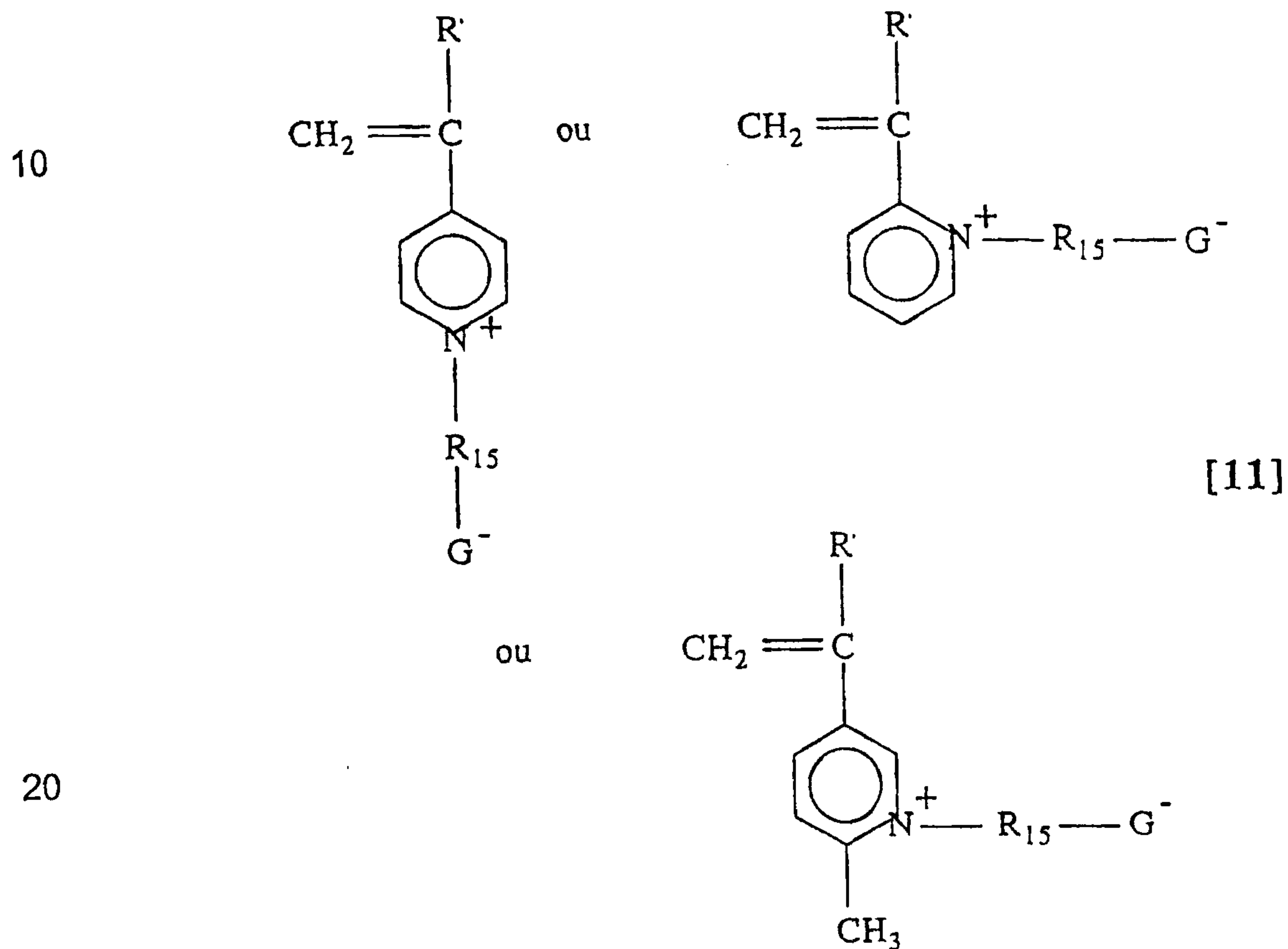
- les monomères [J] répondant à la formule générale [10] :

20



dans laquelle R_{13} est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R_{14} est choisi parmi les groupements divalents $-(CH_2)_n-$, avec $1 \leq n \leq 4$, ou $-CH_2-C_6H_4-$ et G^- est un groupement chargé négativement de type carboxylate ou sulfonate ;

- et les monomères [K] répondant à la formule générale [11] :



dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R_{15} est un groupement divalent $-(CH_2)_n-$, avec $1 \leq n \leq 4$, et G^- est un groupement carboxylate ou sulfonate chargé négativement.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en jeu au moins un copolymère dérivant d'au moins un monomère choisi parmi les monomères de [A] à [K] et au moins un monomère anionique choisi parmi les

30

monomères contenant des groupements carboxylate ou des groupements sulfonate.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit monomère anionique est choisi parmi les monomères acrylate, méthacrylate, itaconate, 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonate, 2-méthacryloyloxy éthane sulfonate, 3-acrylamido-3-méthyl butanoate, styrène sulfonate, styrène carboxylate, vinyl sulfonate, anhydride maléique ou acide maléique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on met en jeu au moins un copolymère dérivant d'au moins un monomère choisi parmi les monomères de [A] à [K] et au moins un monomère neutre choisi parmi les monomères acrylamide, alkyl acrylamide ou vinyl acétamide.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on met en jeu au moins un copolymère dérivant d'au moins un monomère choisi parmi les monomères de [C] à [K] et d'au moins un monomères N-vinyl lactame choisi parmi la N-vinyl-2-pyrrolidone, le N-vinyl- δ -valérolactame et le N-vinyl- ϵ -caprolactame, en des proportions de 1 à 99% molaire.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit polymère présente une masse moléculaire de 3000 à plusieurs millions.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit polymère est ajouté dans le fluide à traiter à une concentration de 0,05 à 5% en masse par rapport à l'eau.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit polymère est ajouté dans le fluide à traiter conjointement à au moins un alcool renfermant de 1 à 6 atomes de carbone.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit alcool est choisi parmi le mono-, le di-, le tri-éthylèneglycol, l'éthanol et le méthanol.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que ledit alcool est ajouté en une proportion de 0,5 à 20% en masse par rapport à l'eau présente dans le fluide à traiter.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que ledit polymère est préalablement dissous en milieu hydro-alcoolique et ensuite ajouté au milieu à traiter, de façon à obtenir une concentration finale en polymère de 0,05 à 3% en masse par rapport à l'eau présente dans le fluide à traiter.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ledit polymère hydrosoluble est utilisé en milieu eau pure ou en milieu salin.