



BREVET D'INVENTION

N° 900.977

Classif. Internat.: C10G-E21B

Mis en lecture le:

01 -03- 1985

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

LE Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention

Vu le procès-verbal dressé le 5 novembre 19 84 à 15 h 25

au Service de la Propriété industrielle

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à MM. George L. HERTER et Christian HERTER
resp. : 929 West Third Street, N.E. Waseca, Minnesota
56093 (Etats-Unis d'Amérique)
et : 1260 Larpenner Avenue, Apt. 407, St. Paul,
Minnesota 55113, (Etats-Unis d'Amérique)
repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles

un brevet d'invention pour Procédé de récupération de pétrole brut

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 30 novembre 19 84

PAR DELEGATION SPECIALE

le Directeur

L. WUYTS

900977

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

formée par

George Leonard HERTER et Christian HERTER

pour :

"Procédé de récupération de pétrole brut".



"Procédé de récupération de pétrole brut"

La présente invention est, d'une manière générale, relative à la récupération accrue de pétrole brut pour le raffinage, la distillation ou des opérations
5 analogues ultérieures. D'une manière plus particulière, la présente invention est relative à un procédé chimique qui, d'une manière générale, utilise des acides gras pour l'extraction de pétrole en réduisant sa viscosité, mais qui envisage, de plus, le recyclage du réactif d'acide
10 gras.

Ainsi que cela est bien connu des spécialistes de la technique du pétrole, l'application de techniques de récupération secondaire a été envisagée pour réaliser toute nouvelle extraction de pétrole brut à partir de
15 puits "à sec" par l'injection de divers solvants, de vapeur d'eau à haute pression ou d'autres produits chimiques. Une série de procédés de la technique antérieure ont été proposés pour la récupération secondaire. Un exemple caractéristique comprend le forage d'une série de
20 puits secondaires espacés radialement entourant le puits principal, dans lesquels on injecte de la vapeur d'eau à haute pression pour extraire le résidu de pétrole.

L'expression "schiste bitumineux" se réfère à une roche carbonée qui peut produire de l'huile lorsqu'on la chauffe à des températures de pyrolyse d'approxi-
25



mativement 426°C à 538°C. On récupère le pétrole en soumettant le schiste à un solvant approprié. Le précurseur d'huile dans cette roche est un polymère organique de poids moléculaire élevé appelé kérogène.

5 Le kérogène obtenu dans les régions supérieures des schistes bitumineux du Colorado et de l'Utah a une composition en pourcentage moyenne suivante: carbone (80,5%); hydrogène (10,3%); azote (2,4%); soufre (1%); oxygène (5,8%). La roche favorable peut se composer
10 principalement de dolomite, de calcite, de quartz et d'argiles. Les zones de schiste bitumineux les plus importantes aux Etats-Unis sont constituées par les formations rocheuses de la rivière Verte du Colorado, de l'Utah et du Wyoming. Bien qu'un faible pourcentage de ce schiste
15 bitumineux puisse être exploité par des techniques de surface, la majeure partie de celui-ci sera récupérée par une exploitation souterraine dans des mines de grandes dimensions comportant des chambres ou des salles et des piliers.

20 Récemment, on a porté un intérêt majeur à l'exploitation souterraine et à la pyrogénéation au-dessus du sol de minéraux et du schiste bitumineux. Une série de procédés de traitement à chaud ont été développés et rapportés dans la technique antérieure pour le développement et la récupération d'extraits de pétrole appropriés
25 à partir de sables asphaltiques, de kérogène et de puits "à sec" souterrains.

Dans la technique antérieure, il est bien connu de soumettre ces puits ou formations pétrolifères ou
30 analogues à un solvant organique, tel qu'un acide gras. Cet acide gras a tendance à réduire la viscosité du pé-

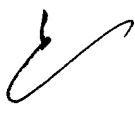
trole localisé, en facilitant son pompage ultérieur.
Des acides gras, tels que des acides carboxyliques à longue chaîne ou aliphatiques ont été précédemment utilisés dans la technique antérieure. De plus, on a combiné ces
5 procédés avec l'injection de vapeur d'eau à haute pression pour favoriser une réaction aqueuse ultérieure.

Par l'utilisation d'acides carboxyliques à longue chaîne, on a obtenu des accroissements de productivité atteignant 50% ou plus. L'économie provenant d'une
10 telle situation n'a cependant pas favorisé son application à grande échelle, principalement du fait du coût initial des acides gras actuellement non recyclés. De plus, tout pétrole brut caractéristique, une fois qu'il est souillé par l'acide gras en solution, ne peut plus
15 être purifié par une pyrogénéation, une distillation standard ou une opération analogue, puisque l'acide gras souillant formera un azéotrope avec presque chaque fraction de l'huile de pétrole désirée. Pour cette raison, chaque raffinerie de pétrole importante refusera pratiquement le pétrole brut s'il est essentiellement souillé
20 par un ou des acides gras.

Les formations de sables pétrolifères sont habituellement suffisamment peu profondes pour permettre leur enlèvement par des techniques d'exploitation en surface standards. Après avoir exploité de façon appropriée
25 l'affleurement et transporté la roche pétrolifère récupérée vers un lieu de traitement (c'est-à-dire de broyage), le traitement des sables récupérés, etc, dans un réservoir à agitation peut s'effectuer par un mélange ultérieur avec
30 un acide gras en solution aqueuse. Une agitation ou de la chaleur peut être appliquée complémentaiement pour

abaisser la viscosité de l'huile solvatée résultante
suivant la température à laquelle on réalise l'extrac-
tion. La silice et d'autres minéraux obtenus de cette
manière peuvent être séparés par gravité par l'utilisa-
5 tion d'une centrifugeuse ou d'un dispositif analogue. Des
électrolytes, tels que du chlorure de sodium ou du chlo-
rure de potassium, ont été ajoutés préalablement pour
affûter ce procédé de séparation. Toutefois, il semble-
rait souhaitable de séparer initialement le bitume dans
10 la toute première étape pour accroître l'efficacité
d'un système de récupération d'huile secondaire. De
plus, du fait des coûts des solvants d'extraction, il
est recommandé d'utiliser une certaine forme de système
permettant une recirculation continue et un recyclage de
15 ces solvants.

Dans la technique antérieure, l'utilisation
d'acides hydrocarburés aliphatiques lourds, etc, notam-
ment d'acide oléique et de ses dérivés, est connue dans
la récupération d'huile secondaire. De plus, des réac-
20 tions de saponification se sont antérieurement produites
conjointement aux systèmes de récupération d'huile brute
comme sous-produit entre les substances de base utilisées.
La séparation par une étape de précipitation est égale-
ment bien connue. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique
25 n° 3.075.918 enseigne l'utilisation de dioxyde de carbone
conjointement à la récupération secondaire de combustibles
hydrocarburés. D'une manière spécifique, on a suggéré
d'utiliser du dioxyde de carbone en combinaison avec des
oxydes de métaux alcalino-terreux, la réaction donnant des
30 carbonates de ceux-ci. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique
n° 2.164.459 de Kennedy traite d'une récupération secon-



daire dans laquelle on utilise de l'huile et des acides gras ou d'autres agents émulsifiants. Ce dernier brevet relate l'utilisation de composés oléiques, et discute le concept de la saponification. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.233.382 donne un grand nombre d'informations de fond intéressantes concernant l'utilisation d'acides de poids moléculaire relativement élevé dans les techniques de récupération de pétrole secondaire. Ce dernier brevet, bien que suggérant la présence naturelle de dérivés similaires à du savon comme résultat de la réaction de substances alcalines, concerne principalement l'utilisation d'esters et de composés apparentés dans la récupération secondaire. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.224.138 concerne la récupération de sables asphaltiques soumis ultérieurement à un procédé de récupération. Ce dernier brevet relate l'utilisation de produits chimiques tels que de l'hydroxyde de sodium et/ou d'autres réactifs monoalcalins pour la séparation du bitume avant la séparation de la pâte. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.172.025 relate l'utilisation de soude caustique pour former une réaction du type pâte. D'autres publications connues moins importantes sont les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.392.105, 4.133.381, 2.342.106 et 4.116.809.

La présente invention est relative à un procédé de récupération d'huile brute aux fins d'un raffinage ultérieur, lequel système envisage l'utilisation d'un cycle de saponification-désaponification pour recycler et purifier essentiellement un acide hydrocarburé d'ordre supérieur utilisé pour dissoudre le pétrole en vue d'un raffinage et d'une récupération ultérieurs.

La présente invention comprend de préférence l'exposition initiale d'un acide aliphatique ou carboxylique d'ordre supérieur à une source d'huile brute ou non traitée. Ceci peut être réalisé par pompage d'un tel acide en profondeur dans un réservoir de pétrole souterrain, soit par le puits principal soit par des puits d'injection secondaires adjacents. Ceci peut être réalisé en même temps que le pompage d'eau ou de vapeur d'eau. De plus, un tel acide peut être exposé dans un récipient de réaction approprié à des sables asphaltiques, du kérogène, du schiste bitumineux ou analogue, pour autant que ceux-ci aient été broyés et traités de façon appropriée de la manière habituelle pour une réaction ultérieure.

L'acide est de préférence agité par rapport à la source d'huile brute, qu'il soit dans les profondeurs d'un puits souterrain ou dans un récipient de confinement supérieur. Ceci produit un mélange d'huile brute solvaté avec une viscosité réduite, approprié pour le pompage et pour les réaction chimique et séparation ultérieures.

On saponifie ce dernier mélange en le faisant réagir avec une base nucléophile sous pression de manière à séparer le mélange solvaté en du pétrole brut et un savon acide qui émigre vers une phase aqueuse à cause de la présence d'eau. Ensuite, on sépare le pétrole brut du savon aqueux, et on soumet le savon aqueux à une réaction de désaponification.

Cette dernière réaction implique l'exposition à haute pression du produit de savon à un acide réactif pouvant donner un proton hydraté dans un récipient de con-

finement pour reconstituer l'acide aliphatique ou carboxylique. En d'autres termes, dans l'étape de désaponification, le savon aqueux sera reconstitué sous la forme de l'acide aliphatique ou carboxylique initial . Ce
5 produit peut être recyclé dans l'étape d'exposition initiale, en économisant ainsi des sommes considérables au producteur, qui auraient été dépensées par-ailleurs pour le remplacement du réactif acide initial.

Divers sous-produits du système réactif sont
10 séparés par des procédés usuels en des moments adéquats. Par exemple, la silice ou d'autres produits à base de sable, notamment des fragments de forage, etc, peuvent être séparés par filtration lorsque la pâte initiale, par exemple, est extraite ou pompée du puits. Dans
15 l'étape de saponification, un procédé de décantation usuel permet la séparation par écoulement et le recyclage de l'eau, le brai de pétrole lourd pouvant être extrait pour le transport à la raffinerie. Dans la réaction de saponification inverse, on obtient un sel de carbonate aqueux, en même temps que l'acide hydrocarburé.
20 L'acide hydrocarburé se dissocie de l'eau, et se sépare par conséquent de cette façon. On peut utiliser des réservoirs d'évaporation ordinaires pour séparer les sous-produits métalliques ou formés de sels de l'eau,
25 qui sont ensuite renvoyés au puits et par ailleurs recyclés, suivant les nécessités.

C'est ainsi que l'objet principal de la présente invention consiste en un système hautement efficace et économique pour la récupération chimique et le traitement d'huile brute à partir de puits souterrains, de sables asphaltiques, de dépôts de kérogène ou de schiste bi-
30

tumineux ou de matières analogues.

Un autre but de la présente invention est de conserver l'acide de dilution ou d'émulsification initialement utilisé dans les systèmes de récupération secondaire.

Encore un autre but de la présente invention est de prévoir un système de récupération de l'agent tensio-actif sous sa forme initiale, utilisable pour un recyclage ultérieur en utilisation continue.

Encore un autre but de la présente invention est de prévoir un système de traitement pour la récupération d'huile de pétrole secondaire du type décrit, que l'on puisse utiliser conjointement à des formations en surface, du sable pétrolifère obtenu par exploitation minière ou par forage, des réservoirs souterrains, du kérogène exploité à ciel ouvert ou à des zones de sables asphaltiques.

Un autre objet important de la présente invention est de prévoir un procédé d'extraction au solvant formé d'acide gras, extrêmement efficace, l'économie de ce procédé le rendant finanièrement très intéressant.

Un autre but de la présente invention est de prévoir un système de récupération de pétrole utilisant des acides gras, lequel système permet d'éviter les coûts des systèmes usuels et de surmonter les problèmes de souillure associés jusqu'à présent à leur utilisation.

D'une manière plus particulière, encore un autre but principal de la présente invention est de prévoir un système permettant d'accroître les capacités des acides gras, mais qui élimine en majeure partie les coûts prohibitifs rencontrés jusqu'à présent et les problèmes de

souillure associés préalablement à leur utilisation dans la récupération du pétrole.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description ci-après, donnée à titre d'exemple non limitatif et en se référant aux dessins annexés, dans lesquels :

La figure 1 est un schéma d'écoulement général, de base illustrant le procédé de la présente invention.

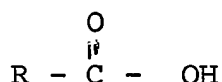
La figure 2 est un schéma d'écoulement graphique, fragmentaire illustrant un exemple de la présente invention.

La figure 3 est une vue similaire à la figure 2, illustrant un autre exemple.

Dans les différentes figures, les mêmes notations de référence désignent des éléments identiques.

Si l'on se réfère à présent à la figure 1 des dessins annexés, le système de base 10 de la présente invention comprend d'une manière générale une source de pétrole brut 12. Cette source 12 peut être constituée par un puits souterrain, une huile brute de cornue de surface, un dépôt de sable asphaltique, un récipient contenant du kérogène ou analogue. On utilise une source d'acide gras, désignée d'une manière par la référence numérique 14, pour soumettre ou exposer le pétrole brut ou analogue dans la source 12 pour une solvatation et une réduction de viscosité ultérieures. Telle qu'utilisée dans le cas présent, on entend par l'expression "acide gras" un hydrocarbure à chaîne droite ou ramifiée ne contenant

pas moins de cinq atomes de carbone, et caractérisé par au moins un fragment carboxylique, cette expression pouvant se référer d'une manière générale aux acides aliphatiques ou carboxyliques supérieurs. Une
 5 formule générale pour les acides utilisés dans l'étape initiale est la suivante :



dans laquelle R représente un groupe aliphatique
 10 substitué ou non substitué.

L.' acide: gras particulier peut être amené dans une formation souterraine par une station de pompage au-dessus du sol usuelle de la manière qui convient le mieux aux couches particulières. On peut
 15 utiliser par la suite un bouchon d'eau, de vapeur d'eau , de gaz ou analogue pour amener l'acide dans la formation formant de réservoir. L'adsorption vis-à-vis de la matière matricielle aux alentours et dans le réservoir souterrain inférieur sera réduite
 20 par l'acide. La quantité d'acide requise dépendra principalement de la perméabilité de la formation à l'eau, et de la viscosité du pétrole brut à diluer. Si une formation donnée est fortement imperméable à l'eau, une moindre quantité d'eau sera capable de
 25 traverser celle-ci, et par conséquent une telle formation donnera une production en-dessous de ses possibilités . Toutefois, l'addition d'un acide gras augmentera la perméabilité de la formation .

Dans le cas de sables bitumineux, les
 30 techniques d'exploitation standard sont habituellement suffisantes du fait de leur faible profondeur. Un



traitement en surface par un acide gras peut se faire dans la source 12 dans un récipient de contenance usuelle. On peut effectuer le mélange, par exemple, dans un réservoir à agitation ordinaire, bien que l'agitation doive être extrêmement intense et vigoureuse.

C'est ainsi qu'un mélange solvaté d'acides gras et de pétrole dissous sera amené à la source 12 et dirigé, par l'intermédiaire d'un conduit 16, à des fins d'agitation et/ou de décantation vers un récipient approprié 18. La silice, le sable ou toute autre matière solide minérale peut être filtrée et séparée par l'intermédiaire d'un transporteur caractéristique 20. La solution d'acide gras et de pétrole brut sera envoyée vers un autre récipient à haute pression 25 par l'intermédiaire d'un conduit 24.

Le premier stade dans le procédé de séparation de la présente invention comprend une étape de saponification où l'on fait réagir le mélange solvaté entrant dans le récipient 25 par le conduit 24 avec une base nucléophile sous pression, de manière à obtenir une solution comprenant du pétrole brut et un savon d'acide gras qui émigre vers une phase aqueuse. Ceci se produit lorsque l'on introduit une base forte du récipient 28 dans le récipient 25. Une agitation modérée favorise l'étendue de l'émulsification du sous-produit de pétrole. Le savon d'acide gras résultant émigre sélectivement vers la phase aqueuse, laissant le pétrole derrière.

C'est ainsi que l'on peut utiliser un

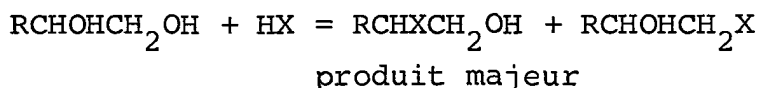
séparateur de phases usuel 30 pour extraire le brut
 récupéré par le conduit 32. De l'eau résiduaire peut
 être extraite par le conduit 33. Les savons d'acide
 gras sont envoyés via le conduit 40 vers un récipient
 5 à haute pression 42 dans lequel se produit une désa-
 ponification en soumettant le savon d'acide gras à
 un acide approprié. L'acide est de préférence formé
 au départ de son dérivé gazeux par une source 44
 reliée au récipient 42 via un conduit à vanne 46.
 10 Par exemple, lorsque le réacteur 42 est soumis aux
 savons d'acide gras aqueux à des fins de désaponifi-
 cation par réaction avec de l'acide carbonique, du
 dioxyde de carbone à haute pression est appliqué par
 le conduit 46.
 15 Les acides utilisés pour la désaponifi-
 cation seront discutés en détail ci-après. Toutefois,
 un tel acide doit fondamentalement être suffisant
 pour donner un proton hydraté dans le récipient 42 à
 la solution de savons d'acide gras de manière à recons-
 20 tituer l'acide gras, pour permettre sa séparation
 dans un séparateur de phases usuel 50 et son renvoi
 vers le récipient d'acide gras de départ 14 via le
 conduit 51. Divers sous-produits comprenant des
 précipités, des électrolytes et des sels sont récupé-
 25 rés via le conduit 54, et sont amenés dans le réservoir
 d'évaporation usuel 56 pour l'extraction des métaux
 solides via le conduit 57 dans une trémie 58, l'éven-
 tuelle récupération d'eau dans le condensateur 60
 pouvant être renvoyée par l'intermédiaire du filtre
 30 61 et de la pompe 62 via le conduit 65 et la vanne 64
 vers le récipient de saponification 25.



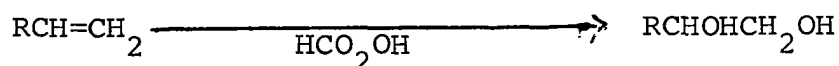
Des acides gras intéressants sont les acides caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachidique, behinique et lignocérique. Les acides alcanœiques susmentionnés peuvent provenir de produits naturels, et ils comportent par conséquent un nombre pair d'atomes de carbone (une conséquence du groupement acétyle). On notera également que leurs homologues comportant des nombres impairs d'atomes de carbone conviendraient également, puisque la propriété pour laquelle on les choisit dépend du fait qu'ils comportent ou non n atomes de carbone ou $(2n-1)$ atomes de carbone.

On peut utiliser des acides mono- et polyalcanœiques comportant de 3 à 25 atomes de carbone en longueur, bien qu'une ramification d'insaturation intense réduise les points de fusion. On peut également utiliser des acides hydroalcanœiques, mais puisqu'ils ont des points de fusion élevés, leur utilisation aux températures et pression standard sera difficile. Par exemple, les acides hydroxybutanoïques fondent à 50°C . Les acides alcanedioïques ont même des points de fusion plus élevés; l'acide mélonique fond à 135°C . Les acides alcanœiques, tels que l'acide oléique, l'acide pétroséladique (qui est l'isomère trans de l'acide oléique) ainsi que la plupart des autres acides octadécœnoïques sont liquides à la température ambiante et sont, par conséquent, suggérés. L'acide linoléique, les acides triœnoïques, tels que l'acide α -linoléique, et l'acide gamma-linoléique, sont également suggérés. L'acide tétraœnoïque opère à des températures relativement élevées.

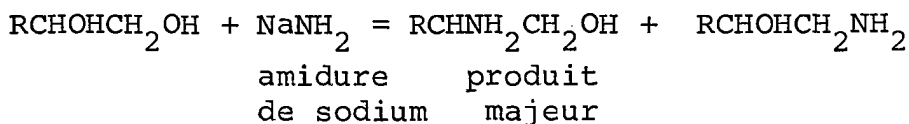
L'addition d'un acide hydrolalique
(HX) mènera à une substitution nucléophile bimoléculaire avec inversion de configuration, bien que les considérations stéréochimiques ne soient pas importantes dans cette séquence réactionnelle particulière :



Des dérivés des acides gras susmentionnés seraient acceptables. On peut, par exemple, utiliser ces dérivés par substitution d'une variété dans laquelle on a arraché un électron ou électronégative. Ces dérivés pourraient comporter des halogènes, des dérivés d'amine, des dérivés d'hydroxyle et d'alcoxy, des dérivés cétoniques, des fragments d'aldéhyde et des dérivés de carbonate. Tel qu'utilisé dans le cas présent, le terme "dérivé" se réfèrera aux derniers produits de substitution. On peut également synthétiser des dérivés par la réduction du groupe terminal carboxyle en un groupe alcool avec un agent de réduction puissant, tel que de l'hydrure de lithium-aluminium, suivi d'une déshydratation catalysée par acide :



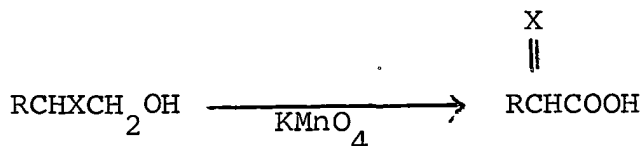
On peut utiliser n'importe quel dérivé nucléophile des substituants ci-dessus pour ajouter ces groupes en position bêta. Par exemple,



L'addition de permanganate de potassium (KMnO_4) en solution aqueuse oxydera l'alcool primaire



à nouveau en une fonction carboxyle :

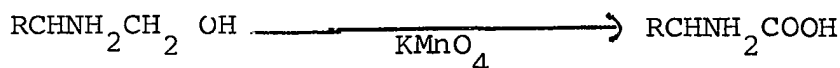


5

Lorsque des bêta-halogènes sont appliqués, on doit faire attention à empêcher qu'un excès d'acide ne se développe en solution, qui pourrait conduire à une réaction d'élimination, reformant l'alcène terminal.

10

Des dérivés d'amine réagiraient d'une façon similaire :



15

Des essais utilisant de l'acide oléique ont montré la validité du procédé proposé. Cette matière a l'avantage de n'être pas coûteuse et d'être facilement disponible. Les oléates formés au cours de la saponification sont stables, non toxiques et facilement manipulables et transportables. L'insaturation en $\Delta 9$ diminue la stabilité de cette molécule, en particulier au cours d'un traitement de pressurisation avec de l'acide carbonique. Le résultat pourrait être l'addition en C9 ou en C10 d'un fragment alcodique, ou le clivage en C9 en formant de l'acide octanoïque et de l'acide octanedioïque (qui sont tous deux également de bons agents d'extraction). On peut également utiliser des acides gras saturés comportant plus de 4 atomes de carbone en longueur, ces acides pouvant endurer plus de cycles de traitement que leurs homologues insaturés.

20

25

30



La substitution de l'acide gras peut être intéressante pour affaiblir sa fonction carboxyle acide, si l'on réalise la substitution à proximité du fragment carboxyle terminal ou dans les limites de 5 à 10 atomes de carbone de celui-ci. Avec un acide gras affaibli, c'est-à-dire un acide auquel un proton d'acide se liera d'une manière plus poussée, la récupération de l'acide gras à partir d'une solution aqueuse de sa base conjuguée requerra des solutions moins concentrées d'acides de Lowry-Bronsted. Dans le cas du système dioxyde de carbone-acide carbonique, ceci réduirait la pression de dioxyde de carbone nécessaire à provoquer la conversion dans un intervalle de temps donné.

Des substituants capables d'exercer un effet sur l'acidité d'un acide gras tel que décrit ci-dessus doivent être du type donneurs d'électrons ou "doux". Des exemples sont les suivants : chaînes latérales d'alcyle; chaînes ramifiées et droites; nitroso; nitrates; carbonates; aryles; benzyle; alcynyles primaires ou secondaires; alcényles primaires, sulfites; sulfates; phosphates; phosphites; pyrophosphates; thiosulfates; nitriles; aldéhydes; $-\text{COCH}_3$; et esters.

En plus du fait de rendre l'acide gras plus facilement désaponifiable, ces substituants, lorsqu'ils sont fixés en les positions susmentionnées, rendront la séparation initiale du proton acide plus difficile. Si l'on utilise une base forte, telle que de l'hydroxyde de sodium ou de l'hydroxyde de potassium, dans le processus de saponification,

alors l'effet n'entravera pas le procédé.

On peut introduire un second groupe de substituants d'acide gras pour augmenter l'acidité de l'hydrogène du carboxyle, et par conséquent permettre l'utilisation de bases plus faibles, moins coûteuses pour la séparation par saponification. Ces substituants seraient du type à arrachement d'électrons ou "électronégatifs" et, comme avec les fonctions ou groupements doux, ils doivent être fixés dans les limites de 5 à 10 carbone du fragment carboxyle primaire, et de préférence en position adjacente à celui-ci. Ils agissent en réduisant la densité électronique de l'oxygène de base, et par conséquent ils desserrent la liaison intense entre cet oxygène et son proton acide. Le résultat est l'obtention d'un acide plus fort, qui subira plus facilement la saponification qu'un homologue non substitué. Des exemples de substituants pouvant accroître l'acidité d'un acide gras sont les halogènes et les amines ($-\text{NH}_2$, NRH , $-\text{NR}_2$); $-\text{SH}$; $-\text{OR}$; $-\text{OH}$; $-\text{NHCOH}_3$; $-\text{CCl}_3$.

L'addition du substituant correct permettrait l'utilisation de carbonate de calcium ou de chaux (la base la moins coûteuse au monde) pour réaliser la saponification, en réduisant ainsi encore les coûts d'opération à long terme.

L'étape de saponification comprend de préférence l'utilisation d'une base de faible coût, telle que de l'oxyde de calcium (chaux), de l'hydroxyde de potassium ou de l'hydroxyde de sodium. Une saponification rapide de dérivés d'acides gras non

substitués, monosubstitués du type spécifié précédemment se produit lorsqu'on les traite par une base "forte", telle que des hydroxydes de sodium et/ou de potassium, de l'ammoniaque ou des alcoolates, des sels, des hydrures et des sulfures solubles. Les considérations stoechiométriques au cours de la saponification sont importantes. La quantité d'acide gras contenue dans l'échantillon de pétrole extrait, doit être connue avec une grande précision pour s'assurer de l'addition de la quantité appropriée de base. Si l'on ajoute par inadvertance un excès de base, des quantités d'acide gras non traité seront retenues dans l'huile sous la forme de souillures.

En ce qui concerne la saponification, les acides gras non substitués, tels que 18:1 Δ^9 requièrent l'utilisation de bases nucléophiles assez fortes afin que la saponification puisse se produire spontanément. Ces bases sont l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'ammoniaque (anhydre ou en solution aqueuse concentrée), les méthylates de sodium et de potassium (ou n'importe quel sel contenant du méthylate), les éthylates de sodium et de potassium (ou n'importe quel sel contenant de l'éthylate), les hydrures du Groupe IA, les amines tertiaires (NR_3), les amines secondaires (NR_2H), les amines primaires (NH_2R)², l'amidure de sodium, l'amidure de potassium, l'hydrazine et la pipéridine.

La substitution de plusieurs fonctions électronégatives au voisinage du carbone alpha, permet l'utilisation des bases suivantes :
carbonate de calcium, carbonate de sodium, bicarbonate

de sodium et oxyde de calcium (chaux).

On a démontré que l'addition de petites quantités de chaleur accélère la pénétration de l'acide gras dans le pétrole. Pour l'application à des puits existants, ceci ne pose aucun problème, puisque les températures des formations sont habituellement très élevées.

Toutefois, lorsque du pétrole libre se présente pour l'extraction, on doit ajouter de la chaleur pour amener la température entre 30° et 100°C. La quantité de chaleur nécessaire est suffisamment petite pour être produite de façon économique en brûlant de petites quantités de pétrole extrait. A ce stade, aucune pressurisation n'est requise. L'acide carbonique est un réactif de saponification préféré. Une limitation importante concerne toutefois la chimie physique du dioxyde de carbone. A certaines températures et pressions, ce gaz se liquéfie et aucune compression ultérieure ne peut être réalisée. Au fur et à mesure que la température du réacteur s'élève, on fait monter la "pression critique", qui représente la pression admissible maximale. Toutefois, il est important de tenir compte du fait que lorsque l'on élève la température la pression admissible maximale s'élève, mais que la solubilité de l'acide carbonique pourrait diminuer. Comme on peut le voir en étudiant l'équation qui décrit la solubilité, c'est le rapport de la pression à la température qui détermine effectivement la quantité d'acide carbonique produit en solution aqueuse. Comme on peut le voir d'après la Tableau suivant, on peut utiliser



dans le procédé décrit ici n'importe quelle combinaison de conditions de température et de pression en dessous de ou sur la ligne d'équilibre liquide-vapeur et de la ligne solide-vapeur, comme on peut le voir sur un graphique du Tableau suivant.

TABLEAU ..

	<u>Log P_{at}</u>	<u>P_{atm}</u>	<u>Temp °C</u>	<u>Temp °K</u>	<u>P/T (atm K⁻¹)</u>
	1,80	63,1	25	298	0,21
10	2,00	100,0	50	323	0,31
	2,15	141,3	75	348	0,41
	2,30	199,5	100	373	0,53
	2,40	251,2	125	398	0,63
15	2,50	316,2	150	423	0,75
	2,55	354,8	175	448	0,79
	2,60	398,1	200	473	0,84
	2,75	562,3	225	498	1,13
20	2,80	631,0	250	523	1,21
	2,90	794,3	275	548	1,45
	2,95	891,3	300	573	1,56

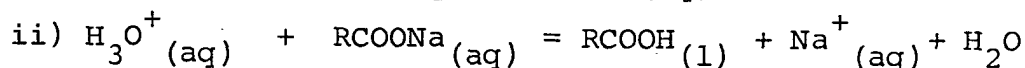
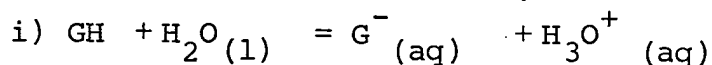
25

La désaponification se produit dans le récipient 42 lorsque la solution aqueuse de savon arrivant du conduit 40 est soumise à l'acide et à l'eau que contient ce dernier. Il se forme des ions d'hydronium. Les molécules de solvant protonées réagiront avec le savon pour reconstituer l'acide

30



gras initial :

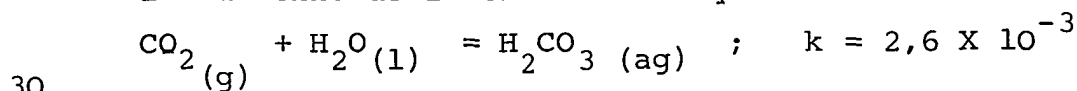


Dans les équations précédentes, "GH"

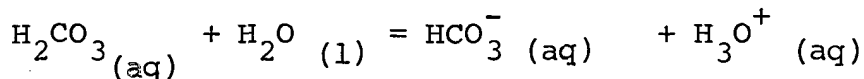
5 représente un gaz ou tout autre réactif qui réagira avec le solvant de la manière décrite pour donner un proton hydraté qui, à son tour, réagit avec le savon aqueux, en libérant l'acide gras libre.

10 La force d'entraînement de l'équation (ii) est constituée par un équilibre rendu continuellement favorable vers la droite par la dissolution d'acide gras. Des substances pouvant agir comme "réactifs GH" sont les suivantes : acides halogénhydriques; acides hydrocyaniques; peroxyde d'hydrogène
15 (peut produire des radicaux destructeurs); acide nitrique; acide nitreux; acide sulfurique; acide sulfureux; acide phosphorique; acide phosphoreux; acide acétique; acide formique; acide propionique; acide butyrique; dioxyde de carbone; acide chloreux; acide
20 chlorique; acide hypochloreux; acide perchlorique; acide perchloreux; d'autres oxyacides forts; acide picrique; et les composés d'ammonium de la formule : $(\text{NH}_4)_n \text{X}^{-n}$.

25 Bien que les composés chimiques cités comprennent des familles étendues de réactifs, le dioxyde de carbone peut être le moins coûteux à utiliser à l'échelle industrielle. Sa réaction avec l'eau donne de l'acide carbonique :




L'acide carbonique réagira ensuite avec l'eau pour donner le proton hydraté : ($k=4,3 \times 10^{-7}$)



5 Celui-ci réagira avec le savon suivant la relation de saponification inverse. La concentration d'acide carbonique dépend de la pression de dioxyde de carbone (à température constante) :

$$10 \quad (\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{P_{\text{CO}_2}}{RT} K_f \text{H}_2\text{CO}_3$$

Dans l'équation précédente (H_2CO_3) représente la concentration d'acide carbonique en moles par litre, K_f représente la constante de formation d'équilibre de l'acide carbonique à partir

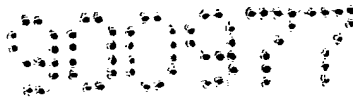
15 de dioxyde de carbone et d'eau liquide, R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue, et P_{CO_2} est la pression partielle du dioxyde de carbone en unités qui concordent avec R.

20 L'équation susmentionnée est valable et s'applique à toutes les conditions sous lesquelles le dioxyde de carbone est en phase vapeur. On notera que l'on peut ajouter le dioxyde de carbone au procédé dans la phase liquide ou solide, ou d'une manière quelconque, impliquant la dissolution du gaz dans

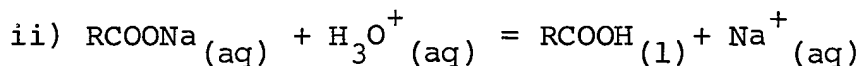
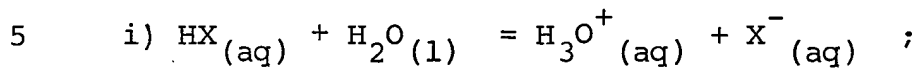
25 des métaux ou d'autres matières, qui produira le gaz dissous en solution aqueuse, en donnant ainsi de l'acide carbonique.

30 Les espèces qui produisent directement un proton par dissociation sont ajoutées sous la forme du gaz liquide pur, ou bien sont dissoutes en





solution aqueuse ou non aqueuse. Leur réaction sera plus directe. Par exemple, les acides halogénhydriques réagissent en deux étapes de la façon suivante :



Après que toutes les réactions chimiques se soient produites, la matière donnant des protons en excès est séparée par écoulement de manière à être utilisée à nouveau, et la solution qui contient de l'eau, des électrolytes, des traces de savon n'ayant pas réagi et de l'acide gras libre, est amenée dans un dispositif de séparation de phases, de manière à permettre la récolte de l'acide gras, tout en permettant l'écoulement de la phase aqueuse. L'acide gras est ensuite recyclé à nouveau vers le champ pétrolifère, dans le cas d'applications en réservoir, ou vers le réservoir de traitement initial dans le cas de sables asphaltiques miniers ou obtenus par forage.

Exemple 1.

Si l'on se réfère à présent à la figure 2 des dessins annexés, des mélanges de pétrole et d'acide oléique entrent dans le procédé 10A en provenance du conduit 80 et sont combinés avec l'eau provenant du conduit 82 dans un réservoir à décantation 84. On fait alors fonctionner le dispositif d'agitation 86 en même temps que l'élément chauffant 88. Les éventuelles particules souillant le pétrole

seront séparées de celui-ci. L'agitateur 86 est alors arrêté, de manière à permettre aux impuretés de se déposer au fond du récipient 84, celles-ci étant envoyées dans le conduit à vanne 80. Des
5 sables pétrolifères miniers peuvent être directement ajoutés au récipient 84 avant d'avoir séparé la majorité des sédiments. La pompe 92 amène le mélange biphasique vers un séparateur de phases 94. L'eau est ensuite séparée par le conduit 99 pour être
10 recyclée vers le réservoir 84.

Le pétrole et les acide oléiques s'écoulent dans le conduit 100 vers le réservoir de saponification 102. Une base forte, c'est-à-dire du KOH ou du NaOH, est injectée via le conduit 103. Le
15 mélange est agité doucement pendant quelques minutes. Etant donné que ce procédé est fortement exothermique, une certaine quantité de chaleur peut être recueillie et renvoyée vers le réservoir 84, c'est-à-dire que les réservoirs 102, et 84 doivent être agencés mécanique-
20 ment pour permettre un échange de chaleur entre eux.

Le mélange saponifié est ensuite dirigé vers un séparateur 111, où il est amené sur une grille en Téflon. Le pétrole s'agglutinera et est recueilli par le conduit 112 et la vanne 113. L'acide gras
25 saponifié s'écoule au-dessus et à travers cette grille par le conduit 116 et dans le récipient à pression 118 pourvu d'une ouverture à pointeau. Le réservoir 118 doit être construit en acier au molybdène ou en n'importe quel autre alliage capable de résister aux
30 pressions intérieures excédant 1000 atmosphères.

On ajoute du dioxyde de carbone par le



conduit 120 à partir de la source 122 à la pression
 désirée. De la chaleur peut ensuite être ajoutée
 par les serpentins 124 (ou peut être échangée à
 partir du réservoir 102). Après quelques minutes,
 5 on ouvre la vanne 122, de manière à libérer la pression
 à l'intérieur du réservoir 118. Le gaz est constitué
 de dioxyde de carbone gazeux, et il peut être recueilli
 à des fins de réutilisation, ou libéré.

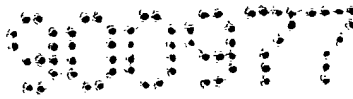
A l'intérieur du séparateur de phases
 10 130, les acides oléiques sont séparés de la solution
 aqueuse restante sur une grille en Téflon comme dans
 le séparateur 111. La couche aqueuse est séparée par
 le conduit 133 et peut être recyclé vers le réservoir
 84. L'acide oléique s'écoule par le conduit de renvoi
 15 140. Un tambour de séchage 142 peut être requis avant
 de renvoyer celui-ci vers le site du puits via le
 conduit de renvoi 144.

Exemple 2.

La figure 3 représente un procédé de
 20 raffinage du même type que celui illustré par la
 figure 2, orienté vers la conservation d'énergie.

Des mélanges de pétrole brut et d'acides
 oléiques entrent par le conduit 150 et sont amenés
 dans le réservoir de décantation 152. De l'eau est
 25 ajoutée par le conduit 154. Le mélange est ensuite
 agité par un rotor 156. De la chaleur peut être
 ajoutée par le serpentins 158. Après quelques minutes,
 on arrête l'agitation, et on laisse les phases se
 séparer. A ce moment, toutes les impuretés sédimen-
 30 taires se sont déposées au fond du réservoir 152 et
 peuvent être amenées dans un orifice de nettoyage 160.
 La pompe à fluide 164 amène alors les phases combinées





dans le séparateur de phases 166. L'eau est séparée par le conduit 168 pour être réutilisée dans le réservoir 152. Le pétrole et les acides oléiques sont amenés par le conduit 170 dans le réservoir 172, qui est agencé de manière à entourer le réservoir 176.

Après quelques minutes, le contenu du réservoir 172 est transféré via le conduit 184 vers le séparateur de phases 186, un séparateur à grille en Téflon. Le pétrole est séparé et envoyé vers la raffinerie par le conduit 180.

L'acide oléique traverse la vanne 195 pour se diriger vers le réservoir 176, la vanne de libération 197 étant ouverte. Du dioxyde de carbone provenant d'un réservoir agencé à l'extrémité du conduit 200 est amené dans le réservoir 176. Lorsque la pression désirée a été établie, on ferme la vanne 202 et on laisse le mélange réagir pendant plusieurs minutes. De petites ailettes d'échange de chaleur peuvent être fixées au réservoir 176 d'une manière telle qu'elles fassent saillie dans le réservoir 172 pour favoriser l'échange de chaleur. Comme précédemment, le réservoir 176 doit être agencé de manière à pouvoir contenir des pressions pouvant atteindre 1000 atmosphères.

Lorsque l'on ouvre la vanne 209, la pression à l'intérieur entraîne le contenu du réservoir 176 dans le séparateur de phases 212. On peut récupérer ou libérer l'excès de dioxyde de carbone.

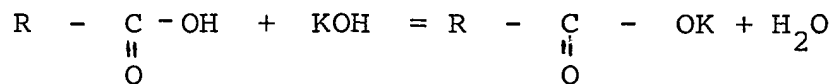
Le séparateur 212 est conçu de manière à ce que la phase aqueuse puisse être recueillie par la vanne 213 tandis que l'acide gras est récupéré



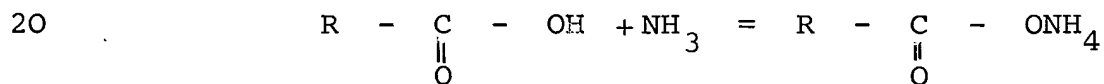
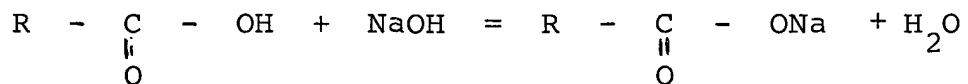
par la vanne 215 pour être recyclé vers le site du puits de pétrole.

Exemple 3.

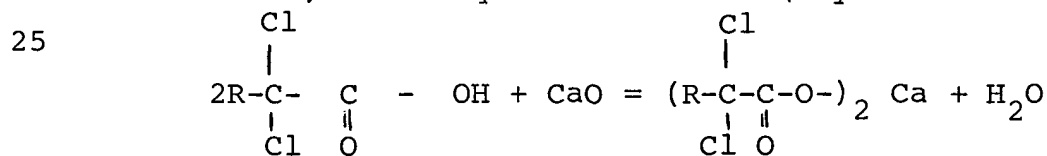
On ajoute l'acide gras à du pétrole ou des sables pétrolifères en une quantité qui réduira de façon suffisante la viscosité de manière à simplifier la récupération. La quantité ajoutée doit être enregistrée avec précision, puisque l'étape de saponification suivante doit répondre à la relation stoechiométrique :



Dans ce cas, les coefficients stoechiométrique sont l'unité pour toutes les espèces impliquées. La même chose est vraie, que l'on utilise l'hydroxyde d'ammonium ou l'ammoniac comme agents de saponification :



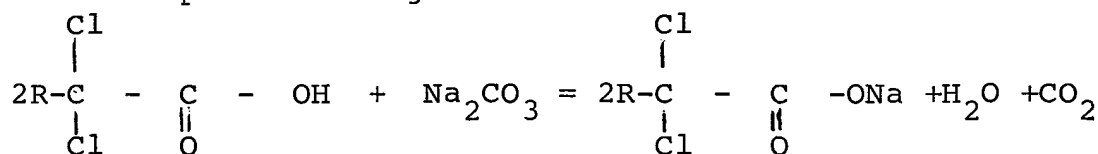
Si l'on utilise un acide chloré pour réduire la viscosité, on peut utiliser des bases moins coûteuses, telles que de la chaux (oxyde de calcium) :



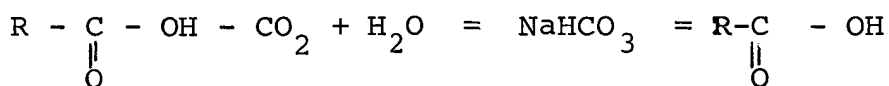
Bien que les savons à base de calcium ne soient généralement pas très solubles dans l'eau, l'addition des fragments d'halogène à proximité du fragment terminal en alpha tendent à inverser ceci



du fait de leur effet de modifier la distribution électronique, et par conséquent de s'ajouter à la polarité de la molécule. Dans ce cas, la stoechiométrie ne demande que la moitié de base par poids d'équivalent d'acide gras. L'utilisation de carbonate de sodium produirait également cette même relation :



La troisième étape du procédé utilise de l'acide carbonique sous pression pour récupérer l'acide gras libre :



La stoechiométrie serait la même pour des acides gras halogénés.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisation ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre du présent brevet.



REVENDEICATIONS.

1. Procédé de récupération d'huile brute aux fins d'un raffinage ultérieur, ce procédé comprenant :

- 5 (a) l'exposition d'un acide gras à une source d'huile brute;
- (b) l'agitation de cet acide gras par rapport à l'huile brute ou dans celle-ci de manière à obtenir un mélange d'huile brute solvatée de viscosité réduite;
- 10 (c) la saponification de ce mélange d'huile brute solvaté de l'étape (b) en faisant réagir celui-ci avec une base nucléophile sous pression de manière à séparer le mélange d'huile brute solvaté en pétrole brut et savon d'acide gras, qui émigre vers une phase aqueuse;
- 15 (d) la séparation du pétrole brut du savon d'acide gras de l'étape (c);
- (e) la désaponification du savon d'acide gras pour récupérer l'acide gras aux fins d'un recyclage ultérieur et d'une réutilisation conjointement à l'étape (a), cette étape de désaponification comprenant les étapes suivantes :
- 20 (i) l'introduction du savon d'acide gras dans cette phase aqueuse dans un récipient à haute pression;
- (ii) la réaction de ce savon d'acide gras avec un acide pour donner un proton hydraté dans ledit récipient de manière à reconstituer l'acide gras utilisé dans l'étape (a);
- 25 (iii) la séparation de l'acide gras reconstitué de l'étape (ii); et
- 30

(iv) le recyclage de l'acide gras récupéré de l'étape (iii) vers l'étape (a).

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide gras est choisi dans le groupe comprenant l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide arachidique, l'acide behinique, l'acide lignocérique, les acides mono- et/ou polyalcanoïques, les acides hydroxyalcanoïques, les acides alcènedioliques, les acides alcénoïques, l'acide linoléique, les acides triénoïques et les acides tétranoïques.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide pour donner un proton hydraté utilisé conjointement à l'étape de désaponification (e) peut produire un proton en solution aqueuse pour faire précipiter l'acide susdit d'une solution de sa base conjuguée et est choisi dans le groupe comprenant l'acide nitrique, l'acide nitreux, les acides halogénhydriques, les acides hydrocyaniques, le peroxyde d'hydrogène, les acides sulfurique et sulfureux, les acides phosphorique et phosphoreux, l'acide acétique, l'acide formique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide carbonique, les acides chlorique et chloreux, l'acide hypochloreux, l'acide perchlorique, l'acide perchloreux, l'acide picrique, les composés d'ammonium de la formule $(\text{NH}_4)_n^+ \text{X}^-$, dans laquelle n représente un nombre entier et X représente un ion avec une charge -n, les acides carboxyliques, le phénol et ses dérivés substi-

tués par aryle, et les alcynes terminaux.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la base nucléophile utilisée dans l'étape de saponification (c) est choisie dans le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde d'ammonium, les méthylates de potassium et de sodium, les éthylates de potassium et de sodium, les amines tertiaires, les amines primaires et secondaires, les amidures de potassium et de sodium, l'hydrazine et la pipéridine.

5. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'acide gras est choisi dans le groupe comprenant l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide arachidique, l'acide béhénique, l'acide lignocérique, les acides mono- et/ou polyalcanoïques, les acides hydroxyalcanoïques, les acides alcènedioliques, les acides alcénoïques, l'acide linoléique, les acides triénoïques et les acides tétranoïques.

6. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la base nucléophile utilisée dans l'étape de saponification (c) est choisie dans le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde d'ammonium, les méthylates de potassium et de sodium, les éthylates de potassium et de sodium, les amines tertiaires, les amines primaires et secondaires, les amidures de potassium et de sodium, l'hydrazine et la pipéridine.

7. Procédé suivant la revendication 6,

- caractérisé en ce que l'acide gras est choisi dans le groupe comprenant l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide arachidique, l'acide béhinique, l'acide lignocérique, les acides mono-et/ou polyalcanoïques, les acide hydroxyalcanoïques, les acides alcène-dioliques, les acides alcénoïques, l'acide linoléique, les acides triénoïques et les acides tétranoïques.
- 5
- 10 8. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le groupe susmentionné comprend leurs dérivés d'acide.
9. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le groupe susmentionné comprend leurs dérivés d'acide.
- 15
10. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la base nucléophile est en outre choisie dans le groupe comprenant le carbonate de calcium, le carbonate de sodium, le bicarbonate de sodium et l'oxyde de calcium.
- 20
11. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que qu'il comprend le dépôt du mélange d'huile brute solvate de viscosité réduite après l'étape d'agitation (b) mais avant l'étape de saponification (c) de manière à en séparer les particules non réactives abrasives .
- 25
12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que l'étape de séparation (iii) comprend l'étape de précipitation des sels de la solution résultante de l'étape (ii).
- 30
13. Procédé suivant la revendication 1,

caractérisé en ce que l'étape de saponification (c) comprend l'étape de pressurisation du mélange d'huile brute solvaté et d'eau dans un récipient à pression en présence de dioxyde de carbone gazeux pour produire de l'acide carbonique.

5 14. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que l'on réalise l'étape de pressurisation entre 50 et 100 atmosphères, et à une température se situant entre 10° et 200°C.

10 15. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que les acides alcanofiques sont choisis dans le groupe comprenant l'acide oléique, l'acide pétroselaïdique et l'acide octadécénoïque.

15 16. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que les acides triénoïques sont choisis dans le groupe comprenant l'acide alpha-linoléique et l'acide gamma-linoléique.

20 17. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'on choisit comme acide tétranoïque l'acide aracadonique.

18. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que les acides alcanofiques sont choisis dans le groupe comprenant l'acide oléique, l'acide pétroselaïdique et l'acide octadécénoïque.

25 19. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que les acides triénoïques sont choisis dans le groupe comprenant l'acide alpha-linoléique et l'acide gamma-linoléique.

30 20. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'on choisit comme acide tétranoïque l'acide aracadonique.

21. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que les acides alcanoniques sont choisis dans le groupe comprenant l'acide oléique, l'acide pétrosélaïdique et l'acide octadécénoïque.

5 22. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que les acides triéniques sont choisis dans le groupe comprenant l'acide alpha-linoléique et l'acide gamma-linoléique.

10 23. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que l'on choisit comme acide tétranoïque l'acide aracadonique.

24. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que les particules non réactives sont du sable.

15 25. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'huile brute est choisie dans le groupe comprenant les réserves de pétrole souterraines, les dépôts de sables asphaltiques, le kérogène et le schiste bitumineux.

20 26. Procédé de récupération d'huile brute aux fins d'un raffinage ultérieur, tel que décrit ci-dessus et/ou conforme aux dessins annexés.

Bruxelles, le 5 novembre 1984

25 P. Pon. de George Leonard HERTER et Christian HERTER.

P. Pon. de Bureau GEVERS S.A.

Bruxelles, le 8 février 1985

900.977

Bureau GEVERS, s.a.
7, rue de Livourne,
1050 Bruxelles

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES
Service de la Propriété Industrielle
26, rue Demot
1040 BRUXELLES
SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE

PAR PORTEUR

Messieurs,

V. 787.543 - Demande de brevet au nom de George L. HERTER et Christian HERTER, déposée le 5 novembre 1984, sous le N° PV O/213.950, pour :
"Procédé de récupération de pétrole brut"

Veuillez noter que le texte de la description déposée à l'appui de la demande de brevet en rubrique doit être rectifié comme suit:

- à la page 25, ligne 1, il y a lieu de lire : "source 123"
à la place de : "source 122".

Les demandeurs n'ignorent pas qu'aucun document joint au dossier d'un brevet d'invention ne peut être de nature à apporter, soit à la description, soit aux dessins, des modifications de fond et déclare que le contenu de cette note n'apporte pas de telles modifications et n'a d'autre objet que de signaler une ou plusieurs erreurs matérielles.

Ils reconnaissent que le contenu de cette note ne peut avoir pour effet de rendre valable totalement ou partiellement le brevet N° PV O/213.950 si celui-ci ne l'était pas en tout en partie en vertu de la législation actuellement en vigueur.

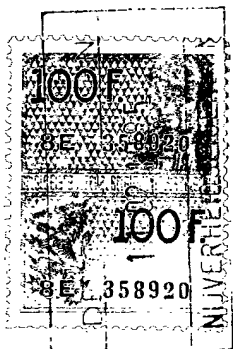
Ils autorisent l'administration à joindre cette note au dossier du brevet et à en délivrer photocopie.

Ci-joint 100,- frs en timbres fiscaux en vue du paiement de la taxe perçue pour les notifications de l'espèce.

Veuillez agréer, Messieurs, nos salutations distinguées.

P. Pon de George L. HERTER et Christian HERTER

P. Pon du Bureau GEVERS, s.a.



NOTE JOINTE AU DOSSIER
DU BREVET

N° 900 977/L 26-04-1985

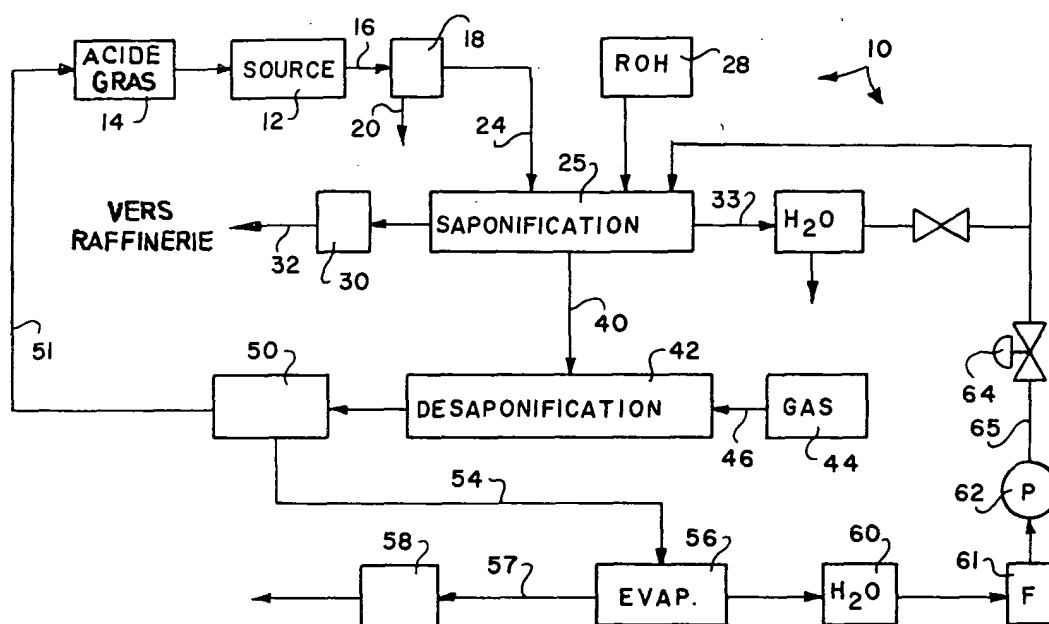


FIG. 1

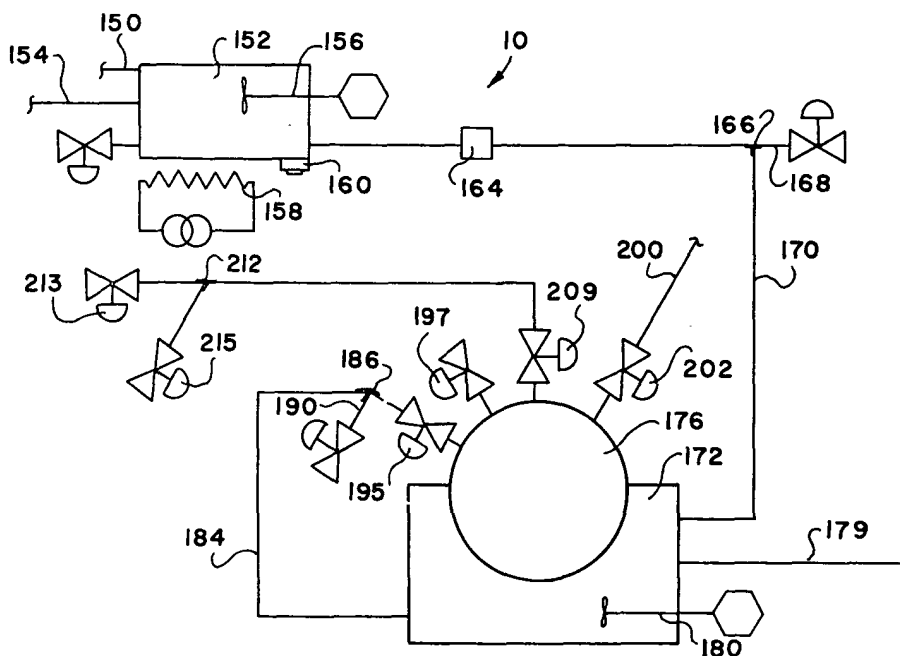


FIG. 3

BRUXELLES, le 5 novembre 1985
George L. HERTER et Christian HERTER

P. Pon. de

P. Pon. du Bureau GEVERS

société anonyme

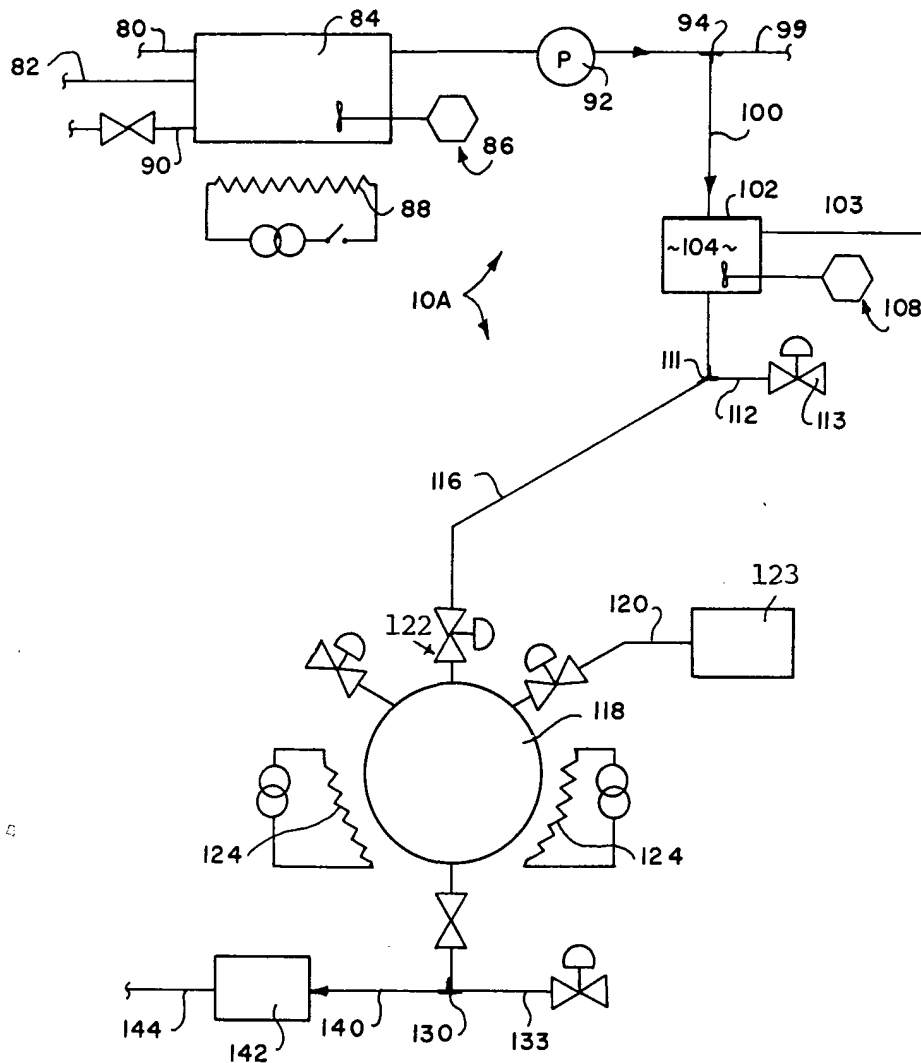


FIG. 2

BRUXELLES, le 5 novembre 1984

P. Pon. de George L. HERTER et Christian HERTER

P. Pon. du Bureau GEVERS

société anonyme