



(43) Date de la publication internationale  
2 juillet 2015 (02.07.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2015/097018 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C02F 1/68 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2014/077850

(22) Date de dépôt international :  
15 décembre 2014 (15.12.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1363548 24 décembre 2013 (24.12.2013) FR

(71) Déposant : TOTAL MARKETING SERVICES  
[FR/FR]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs : **QUILLET, Serge**; 66 rue Rieussec, F-78220 Viroflay (FR). **PASSADE-BOUPAT, Nicolas**; 3 allée des Pins, F-64320 Idron (FR). **RONDON, Mariana**; 21 impasse Clos Saint-André, F-64000 Pau (FR). **LESCOULIE, Sandrine**; 15 rue des Noisetiers, F-64230 Lescar (FR). **BOURREL, Maurice**; 26, rue de Montijo, FR-64000 Pau (FR).

(74) Mandataire : **HIRSCH & ASSOCIES**; 58, Avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR DETERMINING THE FORMULATION OF A DISPERSANT FOR ALL TYPES OF POLLUTION BY A CRUDE OIL IN A MARINE ENVIRONMENT

(54) Titre : METHODE DE DETERMINATION DE LA FORMULATION D'UN DISPERSANT POUR TOUS TYPES DE POLLUTION PAR UN PETROLE BRUT EN MILIEU MARIN

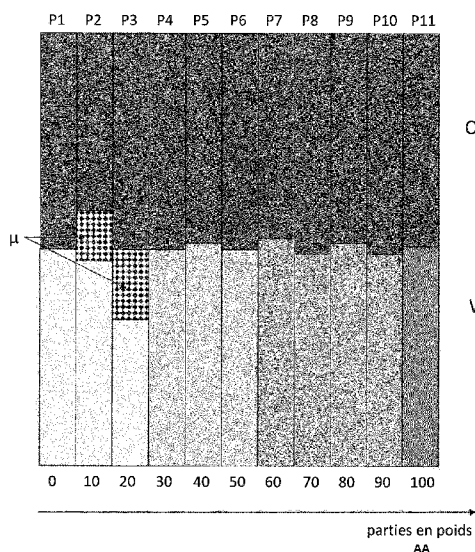


Figure 2

AA parts by weight

(57) Abstract : A kit for the treatment of a layer of hydrocarbons, separately comprising two surfactants, one having a hydrophilic-lipophilic balance HLB1 of between 1 and 10, the other having a hydrophilic-lipophilic balance HLB2 of between 2 and 20. A method for determining the composition of a mixture of surfactants, said method comprising the following steps: a) preparing a plurality of mixtures each containing one of the two surfactants of the kit and a surfactant different from those contained in said kit, wherein the amount of the surfactant of the kit varies in increasing manner in the mixtures; b) incorporating each of the mixtures into hydrocarbons; c) adding an aqueous solution to each of the mixtures; d) stirring the mixtures; e) identifying the mixture(s) exhibiting a microemulsion phase; f) determining the proportion of the surfactants used in the mixture(s) identified in step e).

(57) Abrégé : Un kit pour le traitement d'une nappe d'hydrocarbures comprenant séparément deux tensioactifs, l'un présentant une balance hydrophile-lipophile HLB1 comprise entre 1 et 10, l'autre présentant une balance hydrophile-lipophile HLB2 comprise entre 10 et 20. Une méthode de détermination de la composition d'un mélange de tensioactifs, ladite méthode comprenant les étapes suivantes: a) préparation de plusieurs mélanges contenant chacun un des deux tensioactifs du kit et un tensioactif différent de ceux contenus dans ledit kit, la quantité du tensioactif du kit variant de manière croissante dans les mélanges; b)

[Suite sur la page suivante]



---

incorporation de chacun des mélanges à des hydrocarbures; c) ajout d'une solution aqueuse à chacun des mélanges; d) agitation des mélanges; e) identification du ou des mélange(s) présentant une phase de microémulsion; f) détermination de la proportion des tensioactifs utilisés dans le(s) mélange(s) identifié(s) à l'étape e).

**METHODE DE DETERMINATION DE LA FORMULATION D'UN  
DISPERSANT POUR TOUS TYPES DE POLLUTION PAR UN PETROLE  
BRUT EN MILIEU MARIN**

5           DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé de traitement des nappes d'hydrocarbures répandues accidentellement en milieu aqueux et plus particulièrement en milieu marin. Elle concerne également un kit de préparation permettant de mettre en œuvre ledit procédé de traitement.

10           La présente invention concerne plus particulièrement les dispersants marins.

          ETAT DE LA TECHNIQUE

Les hydrocarbures répandus accidentellement lors d'accidents de transports pétroliers, de dégazage (« déballastage ») ou de fuites de puits de pétrole par exemple, forment un film continu qui tend à s'étendre en surface de l'eau sous la forme d'une nappe. Cette nappe sous l'effet du vent et des marées peut se retrouver sur les côtes avec les dégâts connus sur la faune et la flore. Les substances inflammables dégagées par une nappe d'hydrocarbure peuvent présenter un risque d'incendie.

20           Il existe trois méthodes de traitement de ces pollutions : la récupération mécanique (barrages, pompage), le brûlage et l'utilisation de produits dispersants. Des barrages au moyens de bouées peuvent être mis en place de manière à circonscrire l'étendue de la nappe de pétrole et à en limiter l'extension. Selon la localisation géographique et la nature exacte et la quantité de la pollution, les autorités privilégieront une méthode de traitement plutôt qu'une autre. Une NEBA (Analyse du Bénéfice Environnemental Net) aide à la décision.

La méthode de traitement par utilisation de produits dispersants consiste à fractionner le pétrole en microgouttelettes grâce à un agent tensioactif. Dans cette méthode, le dispersant est pulvérisé sur la nappe de pétrole. Les microgouttelettes ainsi formées sont dispersées dans la masse d'eau sous l'effet de la houle et des courants. Cette dispersion rend le pétrole plus biodisponible et facilite sa biodégradation par les microorganismes marins. Les dispersants marins sont des additifs développés pour permettre la dispersion efficace de produits pétroliers dans l'eau, de manière à faciliter la dégradation de ceux-ci et ainsi réduire leur impact sur l'environnement. Ces dispersants sont des agents

tensioactifs qui modifient la tension interfaciale entre l'eau de mer et le pétrole. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différentes, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire. Elles permettent ainsi de mélanger deux phases non miscibles, en interagissant par leur partie hydrophobe avec une phase apolaire et par leur partie hydrophile avec une phase polaire.

Les dispersants sont des produits devant être enregistrés par les pays par lesquels ils sont utilisés. Des listes sont disponibles sur des sites officiels : par exemple le CEDRE (Centre de Documentation de Recherche et d'Expérimentation sur les pollutions accidentelles des eaux) en France, la MMO (Marine Management Organisation) en Angleterre, l'US-EPA (Environmental Protection Agency) aux Etats-Unis. Ces dispersants doivent répondre au cahier des charges des pays concernés. Ils sont évalués en matière de qualité de dispersion, de biodégradabilité et d'écotoxicité. Chaque pays a ses propres méthodes d'évaluation de l'efficacité de ces dispersants. Il existe différentes méthodes d'essai, par exemple la méthode NFP 90-345 développée par l'Institut Français du Pétrole et utilisée par le CEDRE. Chacune de ces méthodes peut conduire à des classifications différentes de dispersants. Les différents protocoles sont également réalisés sur des pétroles de référence différents. Le niveau d'efficacité déterminé par l'essai n'est valable que sur le pétrole brut de référence dans les conditions de l'essai. Du fait de leur composition plus ou moins paraffinique, naphténique ou aromatique, de nombreux types de pétroles bruts existent, ce qui multiplie le nombre de natures de pollutions potentielles.

Aucun dispersant n'est optimal pour ces différentes configurations d'interventions. Dans leur stratégie de lutte contre les pollutions pétrolières marines, de nombreux pays constituent des stocks de sécurité de dispersants marins afin de pouvoir intervenir rapidement en cas d'accident. Il n'est pour autant pas certain que le dispersant utilisé sera le mieux adapté. L'incertitude sur la nature du brut impliqué dans l'accident fera que le dispersant choisi ne sera probablement pas le dispersant optimal pour cette intervention. Un défaut d'efficacité sera alors peut être compensé lors de l'intervention par l'augmentation de la quantité de dispersant ajoutée. On cherche donc à minimiser la consommation de dispersant utilisée pour disperser les produits pétroliers.

De nombreux travaux de recherche portant sur l'efficacité des dispersants ont été réalisés par les fabricants de dispersants ainsi que par les organismes nationaux concernés. Suite à l'explosion de la plateforme pétrolière de Macondo en 2010, des recherches sont encore conduites par les autorités et les compagnies pétrolières.

L'art antérieur EP 0398860 décrit une composition dispersante pour le traitement des nappes d'hydrocarbures sur l'eau et en particulier en eau froide. Ladite composition contient essentiellement un mélange d'agents tensioactifs consistant en 55 à 65 % d'agents émulsifiants. Cet art antérieur décrit une composition dispersante préconisée pour un usage en eau froide et non une composition adaptable à n'importe quel type d'eau ou du brut.

L'art antérieur EP 1116514 (FINA) décrit une composition dispersante pour le traitement des nappes d'hydrocarbures en milieu marin. La dite composition consiste essentiellement en un mélange entre au moins un ester gras ou plus et au moins un agent tensioactif non-ionique. Les esters gras sont choisis parmi les esters d'alcool monofonctionnel et les acides gras monocarboxyliques.

L'art antérieur EP 0785010 (IFP) décrit un procédé de traitement d'une masse d'eau polluée par des composés hydrocarbonés et une composition d'esters de polyglycérols éventuellement en mélange avec un agent tensioactif de type anionique, permettant d'inhiber la formation d'une émulsion eau dans huile. Ce document décrit une composition désémulsifiante empêchant la formation d'émulsions eau dans huile très visqueuses appelées mousse au chocolat. L'invention décrite dans cet art antérieur permet de casser les émulsions mais ne décrit pas l'utilisation de sorbitan de monoléate en tant qu'agent permettant l'optimisation d'un dispersant déjà formulé.

Il n'existe pas aujourd'hui de composition de dispersants, ni de méthode de traitement qui soit adaptée à n'importe quel type de pétrole brut et à n'importe quelles conditions de salinité, de température et d'agitation marine. Une des voies possibles est de stocker différents dispersants et de choisir celui qui s'avèrera le plus adapté le jour de l'accident pétrolier. Les groupes pétroliers choisissent également de mettre en place des stocks sur leurs grands sites d'exploitation.

Un des principaux objectifs de la demanderesse est de pouvoir faire du dispersant disponible en stock un produit utilisable lors de toutes les

interventions, c'est-à-dire que le stock de dispersant offre une efficacité optimale en cas d'intervention sur une nappe de pétrole.

Un des principaux objectifs de la demanderesse est de pouvoir s'affranchir de la formulation du produit dispersant de base et d'offrir une  
5 gamme de performance améliorée sur une large gamme de type d'hydrocarbure par un système optimisé.

Un des objectifs est également de proposer un procédé de traitement permettant une dispersion efficace et plus rapide de la nappe d'hydrocarbures, d'éviter la recalescence des microgouttelettes et obtenir  
10 une biodégradation facilitée et accélérée.

Un autre objectif est de réduire la consommation de dispersant en diminuant le ratio dispersant/huile ou DOR (Dispersant to Oil Ratio en anglais). Cette réduction permet une réduction des coûts d'achat et un avantage logistique de stockage important, elle permet une intervention  
15 sur une plus grande quantité de pétrole avec un stock donné.

Un autre objectif est de disposer d'une composition de dispersants qui lorsqu'elle est ajoutée à la nappe de pétrole à traiter permette de disperser le pétrole en de fines gouttelettes, conduisant ainsi à une biodégradabilité rapide.

20

#### RESUME DE L'INVENTION

A cet effet, l'invention propose un kit destiné au traitement d'une nappe d'hydrocarbures, ledit kit comprenant séparément deux tensioactifs, l'un présentant une balance hydrophile-lipophile HLB1  
25 comprise entre 1 et 10, l'autre présentant une balance hydrophile-lipophile HLB2 comprise entre 10 et 20.

L'invention a également pour objet une méthode de détermination de la composition d'un mélange de tensioactifs, ladite méthode comprenant les étapes suivantes:

- 30 a) préparation de plusieurs mélanges contenant chacun un des deux tensioactifs du kit et un tensioactif différent de ceux contenus dans ledit kit, la quantité du tensioactif provenant du kit variant de manière croissante dans les mélanges;
- b) incorporation de chacun des mélanges à des hydrocarbures;
- 35 c) ajout d'une solution aqueuse, de préférence de l'eau de mer, à chacun des mélanges ;
- d) agitation des mélanges;

- e) identification du ou des mélange(s) présentant une phase de microémulsion ;
- f) détermination de la proportion des tensioactifs utilisés dans le(s) mélange(s) identifiés à l'étape e).

5 L'invention propose également un procédé de dispersion d'hydrocarbures dans une solution aqueuse, de préférence de l'eau de mer, ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

- g) préparation d'un mélange comprenant les deux tensioactifs dans des proportions après les avoir déterminées par la méthode de détermination  
10 décrite ci-avant ;
- h) ajout, de préférence par pulvérisation, du mélange de l'étape h) à une solution aqueuse contenant l'hydrocarbure à disperser.

Selon un mode de réalisation, la solution aqueuse est de l'eau de mer.

15 Selon un mode de réalisation, les hydrocarbures sont issus de pétrole brut.

Selon un mode de réalisation, l'un des tensioactifs dans les mélanges présente une balance hydrophile-lipophile HLB1 comprise entre 1 et 10 et l'autre tensioactif dans les mélanges présente une balance  
20 hydrophile-lipophile HLB2 comprise entre 12 et 20.

Selon un mode de réalisation, HLB1 est compris entre 5 et 10 et HLB2 est compris entre 15 et 18.

Selon un mode de réalisation, l'un des tensioactifs est un monooléate de sorbitan comprenant éventuellement 20 groupements  
25 éthoxy ou un trioléate de sorbitan comprenant éventuellement 20 groupements éthoxy.

Selon un mode de réalisation, le mélange de l'étape g) comprend :

- pour 100 parties en poids du tensioactif dont la balance hydrophile-lipophile HLB1 est comprise entre 1 et 10,
- 30 - de 5 à 50 parties en poids du tensioactif dont la balance hydrophile-lipophile HLB2 est comprise entre 10 et 20.

Selon un mode de réalisation, la différence HLB2-HLB1 est comprise entre 4 et 8.

Selon un mode de réalisation, le mélange de l'étape g) présente une  
35 balance hydrophile-lipophile comprise entre 8 et 12, de préférence entre 9 et 11.

Selon un mode de réalisation, le mélange de l'étape g) est ajouté en une proportion inférieure ou égale à 5%, de préférence inférieure ou égale à 2%, de préférence encore en une proportion inférieure ou égale à 1% par rapport au poids des hydrocarbures.

5 Le procédé de dispersion d'hydrocarbures est adapté au traitement d'une nappe d'hydrocarbures en milieu marin.

Dans la suite de la présente description, des exemples sont donnés à titre illustratif de la présente invention et ne visent en aucun cas à en  
10 limiter la portée.

#### BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 représente schématiquement le dispositif utilisé pour réaliser les essais de dispersion.

15 La figure 2 représente l'aspect des différentes pipettes après que l'équilibre entre les phases eau et hydrocarbure ait été atteint.

La figure 3 représente la variation de la concentration de pétrole (ppm) dispersé en fonction du temps (min) pour l'exemple A de référence et les exemples 1 et 3 selon l'invention.

20 La figure 4 représente la variation de la tension superficielle (mN/m) en fonction du temps (s) pour:

- une eau contenant 30 g/L de chlorure de sodium (A);
- une eau distillée (B);
- une eau additionné d'Instant Ocean de sorte que la concentration  
25 en sel soit de 30 g/L (C);

La figure 5 représente la variation de la tension interfaciale (mN/m) en fonction du temps (s) pour le pétrole brut d'Oseberg seul dans une eau à 30 g/L ne contenant que du NaCl (A) et une eau à la même salinité globale mais reconstituée avec de l'Instant Ocean (B).

30 La figure 6 représente la variation de la tension interfaciale (mN/m) en fonction du temps (s) pour des mélanges selon l'exemple A de référence.

#### EXPOSE DETAILLE DE MODES DE REALISATION

Un stock de dispersant est mis au préalable à la disposition d'un  
35 opérateur chargé de disperser la nappe d'hydrocarbures. Cet opérateur effectue un premier test de dispersion de la nappe d'hydrocarbures en

ajoutant ce dispersant en une quantité estimée grossièrement de 3 à 5% de dispersant par rapport au poids total du mélange d'hydrocarbures.

Si la dispersion est jugée insatisfaisante, il sera nécessaire d'ajouter plus de dispersant au risque de voir le stock s'épuiser. De même, si le  
5 dispersant disponible n'est pas adapté au type d'hydrocarbure répandu, la dispersion ne sera jamais efficace.

L'invention permet de déterminer la quantité de tensioactif à ajouter au dispersant de manière à accroître l'efficacité de ce dispersant. Selon l'invention, une faible quantité de tensioactifs qui peut être soit  
10 majoritairement hydrophile, soit majoritairement lipophile améliore l'efficacité du dispersant déjà disponible pour répandre la nappe d'hydrocarbures.

D'autre part, l'opérateur peut constater que la quantité de dispersant utilisé initialement à savoir 3 à 5% suffit à disperser la nappe  
15 d'hydrocarbures. Dans ce cas, il est possible d'optimiser la quantité du stock en utilisant une plus faible quantité de dispersant, cette quantité de dispersant étant alors additionnée d'un tensioactif.

Dans la méthode de détermination selon l'invention, on ajoute au dispersant ne donnant pas une qualité de dispersion optimale du pétrole  
20 répandu, des quantités de croissantes de tensioactif. Ce tensioactif est issu d'un kit comprenant séparément deux tensioactifs, l'un présentant une balance hydrophile-lipophile HLB1 comprise entre 1 et 10, l'autre présentant une balance hydrophile-lipophile HLB2 comprise entre 10 et 20. Le kit comprend donc un premier tensioactif majoritairement  
25 hydrophile et un second majoritairement lipophile, ceci afin de pouvoir être applicable à n'importe quel type de pétrole à disperser.

On fabrique différents mélanges dans lesquels la quantité de dispersant est maintenue constante et la quantité du tensioactif ajouté augmente d'un mélange à l'autre. Par exemple, on augmente le  
30 pourcentage du tensioactif par incréments de 1, 5 et 10% entre chaque mélange en fonction de la précision souhaitée sur la proportion de tensioactif par rapport au dispersant. Chaque mélange comprend l'un des deux tensioactifs issus du kit et le dispersant déjà disponible sur site. Le dispersant et le tensioactif issu du kit ont des valeurs de balance  
35 hydrophile-lipophile différentes. Il faut noter que le mélange n'est pas réalisé avec les deux constituants du kit.

Après avoir incorporé ces différents mélanges à une solution aqueuse contenant les hydrocarbures à traiter, on détermine la proportion optimale du tensioactif par rapport à celle du dispersant. Cette proportion optimale est obtenue par détermination visuelle du mélange présentant  
5 une phase de microémulsion. La proportion optimale de tensioactif par rapport au dispersant est celle qui correspond à la tension superficielle la plus basse entre la phase huile et la phase eau pour obtenir la meilleure dispersion. Cette proportion optimale dépend du taux de salinité de la solution aqueuse à traiter ainsi que du type d'hydrocarbures à disperser  
10 dans la solution aqueuse.

Les mélanges doivent être préparés à une température voisine de la température de la solution aqueuse que l'on cherche à traiter. En général, il s'agit de la température de l'eau de mer. Ces mélanges utilisent de faibles quantités d'hydrocarbures et de tensio-actifs et peuvent par  
15 exemple être réalisés à l'échelle d'un laboratoire dans des pipettes ou dans des béchers.

De préférence, ces mélanges ne comprennent pas de solvant hydrocarboné.

Le tensioactif ajouté au dispersant déjà disponible sur site peut être  
20 majoritairement lipophile, c'est-à-dire choisi de telle manière que sa balance hydrophile/lipophile HLB soit comprise entre 1 et 10.

Le tensioactif ajouté au dispersant peut être majoritairement hydrophile, c'est-à-dire que sa balance hydrophile/lipophile HLB est comprise entre 10 et 20. Il peut être choisi parmi les mono et/ou  
25 polycarboxylates de sorbitan, les mono et/ou polycarboxylates de sorbitan polyéthoxylés, les mono et/ou polycarboxylates de glycérol ou mono et/ou polycarboxylates de sorbitan polyéthoxylés comprenant 1 à 3 chaînes carbonées de 12 à 20 atomes de carbone à au moins une liaison oléfinique, chaque groupement polyéthoxylé comprenant 1 à 5  
30 groupements éthoxylés.

Selon un mode de réalisation préféré, le tensioactif est le monooléate de sorbitan ou le monooléate de glycérol ou leur mélange.

De préférence, la différence entre la balance hydrophile-lipophile du dispersant et la balance hydrophile-lipophile du tensioactif ajouté est  
35 supérieure à 4, de préférence supérieure à 5.

Chaque mélange est laissé reposer jusqu'à ce qu'un équilibre entre les différentes phases s'établisse. Lorsque l'équilibre est atteint, les

mélanges se répartissent en 3 types de systèmes selon la classification Winsor:

- La composante hydrophile des tensioactifs est trop forte par rapport à leur composante lipophile : nous sommes alors en présence de gouttelettes d'hydrocarbures dans l'eau, ces gouttelettes étant stabilisées par les tensioactifs. Ce système est appelé "Winsor 1".
- La composante lipophile des tensioactifs est trop forte par rapport à leur composante hydrophile : nous sommes alors en présence de gouttelettes d'eau dans l'hydrocarbure, ces gouttelettes étant stabilisées par les tensioactifs. Ce système est appelé "Winsor 2".
- Les composantes hydrophile et lipophile sont du même ordre : il y a création d'une troisième phase intermédiaire appelée microémulsion. Ce système est appelé "Winsor 3". Dans le Winsor 3, les tensions interfaciales sont très basses. Le point optimal du système est obtenu quand il y a une exacte égalité des deux composantes, la microémulsion contient alors autant d'eau que d'huile. La microémulsion se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse de petites gouttelettes d'huile stabilisées par des tensioactifs. Cette microémulsion est stable au cours du temps, c'est-à-dire que l'on n'observe pas au cours du temps de séparation entre ces gouttelettes d'huile et la phase aqueuse. Les gouttelettes d'huile ne se rassemblent pas pour former une phase huile clairement distincte de la phase aqueuse.

On sélectionne les mélanges dans lesquels on observe la présence d'une microémulsion. On note la ou les proportions du tensioactif utilisé dans ces mélanges, la phase de microémulsion pouvant apparaître dans plusieurs mélanges. Ces proportions correspondent aux proportions optimales à utiliser pour disperser un type donné d'hydrocarbures dans la solution aqueuse donnée.

Une fois les proportions optimales du tensioactif déterminées, on peut préparer une quantité plus importante de tensioactifs. Cette quantité est adaptée au volume d'hydrocarbures à traiter. Le pourcentage total du mélange obtenu (dispersant + tensioactif) par rapport au poids des hydrocarbures à disperser est en général inférieur ou égal à 5%, de préférence inférieur ou égal à 3%, de préférence encore inférieur ou égal à 2%, voire inférieur à 1%.

On prépare un mélange comprenant le tensioactif choisi et le dispersant disponible dans des proportions telles que déterminées ci-

avant. Ce mélange ne contient pas d'hydrocarbures. On pulvérise en surface de la nappe d'hydrocarbures le mélange de tensioactifs ainsi préparé.

Le procédé de l'invention est avantageusement utilisé pour traiter  
5 une nappe d'hydrocarbures en milieux aqueux, plus particulièrement en milieu marin. Le rôle du mélange de tensioactifs est de faire que les gouttelettes d'hydrocarbures obtenues soient stables jusqu'à ce que la dilution naturelle par les courants en milieux ouvert augmente la distance entre les gouttelettes et diminue la probabilité de collision. Les conditions  
10 d'un test de dispersion en milieu confiné sans dilution, par exemple en laboratoire, sont beaucoup plus drastiques par rapport à cet aspect.

L'invention a également pour objet un kit comprenant de manière séparée deux tensioactifs, l'un majoritairement lipophile, c'est-à-dire caractérisé par une balance HLB comprise entre 1 et 10, l'autre  
15 majoritairement hydrophile, c'est-à-dire caractérisé par une balance HLB comprise entre 10 et 20. On améliore le pouvoir de dispersion du dispersant déjà disponible sur le lieu de la pollution marine en ajoutant à ce dispersant, l'un ou l'autre des tensioactifs du kit dans les conditions telles que décrites ci-dessus.

20

## EXEMPLES

### A) Essais de dispersion d'un pétrole brut de type Oseberg:

Les essais de dispersion ont été réalisés avec le montage expérimental (1) représenté Figure 1.

25 On remplit une seringue (2) avec un pétrole brut (3) lequel a été préalablement mélangé à un ou plusieurs tensioactifs. La seringue est munie d'une longue aiguille (4) en inox dont l'extrémité plonge dans le fond d'un bécher (5) contenant 2 litres d'eau salée. La seringue délivre le pétrole additionné de(s) tensioactif(s) à un débit de 2,25 mL/min.  
30 L'injection est interrompue après 1 minute, ce qui correspond à un volume de pétrole brut ajouté de 0,1% par rapport au volume d'eau salée. Une agitation est assurée par un agitateur magnétique (6) tournant à une vitesse de 450 tours par minutes. Une caméra vidéo (7) enregistre l'aspect de la solution en fonction du temps.

35 L'essai de dispersion se déroule dans les conditions suivantes:

- mise en route de l'agitation, du pousse-seringue et de l'enregistrement vidéo ;

- au temps  $t = 0$  : démarrage du chronomètre à l'arrivée de la première goutte de pétrole brut additionné de tensioactif au bout de l'aiguille dans le bécher ;
- injection du pétrole brut additionné de tensioactif pendant 1  
5 minute ;
- au temps  $t = 1$  minute : arrêt du pousse-seringue ;
- au temps  $t = 2$  minutes : arrêt de l'agitation et analyse par spectrométrie UV de la quantité de pétrole brut dispersée dans la phase aqueuse.
- 10 - au temps  $t = 5$  minutes : analyse par spectrométrie UV de la quantité de brut dispersé dans la phase aqueuse et analyse de la granulométrie de l'émulsion par la technique de diffraction laser ;
- au temps  $t = 10$  minutes : arrêt de l'enregistrement vidéo ;
- au temps  $t = 30$  minutes : photographie du bécher ;
- 15 - au temps  $t = 60$  minutes puis à 24 heures : photographie du bécher et prélèvement d'échantillon pour analyse en spectrométrie UV et granulométrie de la dispersion par la technique de diffraction laser.

#### Exemple A de référence:

- 20 De l'eau de mer reconstituée est obtenue par addition à de l'eau distillée d'un mélange de sels dénommé "Instant Ocean" destiné à reproduire une concentration de sel dans l'eau de 30 g/L.

- Les essais sont conduits avec un pétrole brut Oseberg de densité à température ambiante de 0,85 et de viscosité à température ambiante de 6  
25 cP.

- Le dispersant utilisé est commercialisé sous la dénomination commerciale FINALSOL OSR 52. C'est un dispersant marin de 3<sup>ème</sup> génération destiné à la lutte contre la pollution par des hydrocarbures en mer. Il a la particularité d'avoir une composante hydrophobe supérieure à  
30 sa composante hydrophile. Sa balance hydrophile/lipophile HLB est comprise entre 8 et 10. Il est utilisé en une proportion de 2% en poids par rapport au poids du pétrole Oseberg.

- Les résultats des mesures de concentration de pétrole brut dispersé en fonction du temps sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1

| Temps (minutes) | Concentration de pétrole brut dispersé (ppm) |
|-----------------|----------------------------------------------|
| 2               | 38                                           |
| 5               | 33                                           |
| 60              | 21                                           |
| 1440            | 30                                           |

Les résultats du tableau 1 montrent que la quantité de pétrole brut dispersé dans l'eau ne décroît que très faiblement au cours du temps et reste à un niveau faible d'environ 30 ppm. Le dispersant n'est pas adapté aux hydrocarbures et la dispersion n'est pas efficace.

D'autre part, la mesure par diffraction laser de la granulométrie des gouttelettes de pétrole n'est pas possible en raison de la très faible concentration de pétrole brut dispersé.

10

Exemple 1 selon l'invention:

On utilise en association avec le dispersant OSR 52 un tensioactif ayant pour dénomination commerciale Radasurf 7157, qui est plus hydrophile qu'OSR 52. Le Radasurf 7157 est un monooléate de sorbitan comprenant 20 moles d'oxyéthylène (20 OE), dont la balance hydrophile/lipophile HLB est environ 15.

Afin de déterminer les proportions respectives de l'OSR 52 et de Radasurf 7157, on applique la méthode de détermination selon l'invention. Onze pipettes contenant une solution aqueuse à 30 g/L de sel, du pétrole brut Oseberg, le dispersant OSR 52 et le tensioactif Radasurf 7157, sont préparées à température ambiante.

Un balayage de proportions allant de 0 à 100 parties en poids de Radasurf 7157 définit les différentes pipettes. Dans la première pipette P1, le mélange contient uniquement de l'OSR 52 et pas de Radasurf 7157. Dans la deuxième pipette P2, la quantité de Radasurf 7157 représente 10 parties en poids. Dans la troisième pipette, la quantité de Radasurf 7157 représente 20 parties en poids, etc. Enfin, dans la onzième pipette, la quantité de Radasurf 7157 représente 100 parties en poids. La quantité totale de tensioactif dans une pipette représente environ 2% du poids total du pétrole Oseberg.

Après équilibre des phases, trois situations correspondant au système eau salée/pétrole brut sont retrouvées selon la classification Winsor :

- La composante hydrophile de l'additif Radiasurf 7157 est trop forte par rapport à sa composante lipophile : nous sommes alors en présence de gouttelettes d'huile dans l'eau, ces gouttelettes étant stabilisées par les dispersants. Ce système est appelé "Winsor 1".
- La composante lipophile de l'additif Radiasurf 7157 est trop forte par rapport à sa composante hydrophile : nous sommes alors en présence de gouttelettes d'eau dans l'huile, ces gouttelettes étant stabilisées par les dispersants. Ce système est appelé "Winsor 2".
- Les composantes hydrophile et lipophile sont du même ordre : il y a création d'une troisième phase intermédiaire appelée microémulsion. Ce système est appelé "Winsor 3". Dans le Winsor 3, les tensions interfaciales sont très basses. Le point optimal du système est obtenu quand il y a une exacte égalité des deux composantes, la microémulsion contient alors autant d'eau que d'huile.

L'aspect des différentes pipettes est représentée Figure 2. Le pétrole étant moins dense que l'eau, la phase constituée d'hydrocarbures (O) se trouve au-dessus de la phase aqueuse (W). La première pipette P1 avec l'OSR 52 utilisé seul comme tensioactif est dans une situation de Winsor 2 : cela confirme bien que le dispersant OSR 52 a une préférence pour la phase pétrole. Sur la seconde pipette P2, avec 10 parties en poids de Radiasurf 7157, il y a formation d'une troisième phase de microémulsion ( $\mu$ ) côté pétrole. Sur la 3ème pipette, contenant 20 parties en poids de Radiasurf 7157, la microémulsion est du côté eau. De la 4ème à la 11ème pipette, la composante hydrophile du Radiasurf 7157 devient prépondérante par rapport à la composante hydrophobe de l'OSR 52 : on observe des systèmes en Winsor 1 avec un pétrole stabilisée dans l'eau. Ces résultats permettent de déduire qu'une composition adaptée pour disperser du pétrole brut de type Oseberg consiste en un mélange comprenant 10 parties en poids de Radiasurf 7157 et 100 parties en poids OSR 52.

Après avoir déterminé la proportion du tensioactif Radiasurf 7157 à utiliser, on utilise un mélange de ces tensioactifs dans les proportions déterminées afin de disperser du pétrole brut Oseberg dans une solution reproduisant les conditions de salinité de l'eau de mer. Un essai de

dispersion avec un mélange comprenant 100 parties d'OSR 52 et 10 parties de Radasurf 7157 est réalisé. Les quantités de pétrole brut Oseberg en volume de la dispersion sont mesurées en comparaison avec l'essai du tableau 1.

5 Le tableau 2 indique la quantité de pétrole brut dispersé en fonction du temps pour une solution saline contenant 2 % d'OSR 52 (Exemple A de référence) et une solution saline contenant 2 % d'un mélange de tensioactifs, lequel mélange est constitué de 100 parties en poids d'OSR 52 et 10 parties en poids de Radasurf 7157.

10

Tableau 2

|                                                                                                                 | Pétrole brut Oseberg – Eau 30 g/L de solution saline + 2 % de tensioactif (s) |       |        |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|------|
|                                                                                                                 | Quantité de pétrole brut dispersé en ppm                                      |       |        |      |
|                                                                                                                 | 2 min                                                                         | 5 min | 60 min | 24 h |
| OSR 52 seul<br>(Exemple A de référence)                                                                         | 38                                                                            | 33    | 21     | 30   |
| 100 parties en poids<br>d'OSR 52 et 10 parties en<br>poids de Radasurf 7157<br>(Exemple 1 selon<br>l'invention) | 1126                                                                          | 999   | 917    | 196  |

15 Les données du tableau 2 montrent que la dispersion du pétrole brut est beaucoup plus efficace avec le mélange de tensioactifs constitué de 100 parties en poids d'OSR 52 et de 10 parties en poids de Radasurf 7157. Le dispersant OSR 52 qui n'était pas adapté au brut Oseberg dans l'exemple A de référence devient alors efficace.

20 Le tableau 3 regroupe les données de granulométrie des gouttes d'huile dispersées en fonction du temps pour une solution saline contenant 2 % de OSR 52 (Exemple A de référence) et une solution saline contenant 2 % d'un mélange de tensioactifs, lequel mélange est constitué de 100 parties en poids d'OSR 52 et 10 parties en poids de Radasurf 7157.

Tableau 3

|                                                                                                               | Pétrole brut Oseberg – Eau 30 g/L de solution saline + 2 % de tensioactif(s) |               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------|
|                                                                                                               | Granulométrie moyenne en volume en $\mu\text{m}$                             |               |
| Temps de prélèvement                                                                                          | 5 min                                                                        | 60 min        |
| OSR 52 seul<br>(Exemple A de référence)                                                                       | Non mesurable                                                                | Non mesurable |
| 100 parties en poids d'OSR 52<br>et 10 parties en poids de<br>Radiasurf 7157 (Exemple 1<br>selon l'invention) | 6                                                                            | 5             |

Les prélèvements montrent que pour l'exemple 1 selon l'invention, la taille des gouttes est préservée à une faible taille pendant au moins une heure alors qu'il est impossible de faire les mesures de granulométrie pour le mélange contenant l'OSR 52 seul.

Dans l'exemple 1 selon l'invention, la faible granulométrie maintenue au cours du temps permet d'éviter la re-coalescence et une meilleure dispersion des microgouttelettes de pétrole brut et ainsi une meilleure biodégradabilité de celui-ci.

#### Exemple 2 selon l'invention:

On utilise en association avec le dispersant OSR 52 un tensioactif ayant pour dénomination commerciale Tween 85, qui est plus hydrophile qu'OSR 52. Le Tween 85 est un trioléate de sorbitan comprenant 20 moles d'oxyde d'éthylène. Il est néanmoins moins hydrophile que le Radiasurf7157.

Afin de déterminer les proportions respectives d'OSR 52 et de Tween 85, on applique la méthode de détermination selon l'invention. Onze pipettes contenant une solution aqueuse à 30 g/L de sel, du pétrole brut Oseberg et les tensioactifs OSR 52 et Tween 85 ont été préparées à température ambiante.

Un balayage de proportions allant de 0 à 100 parties en poids de Tween 85 définit les différentes pipettes.

Après équilibre des phases, trois situations correspondant au système eau salée/pétrole brut sont retrouvées selon la classification Winsor :

- des systèmes en Winsor 2 pour les pipettes contenant une proportion de Tween 85 inférieure à 40 parties en poids ;
  - des systèmes en Winsor 3 pour les pipettes contenant une proportion de Tween 85 comprise entre 40 et 60 parties en poids ;
  - des systèmes en Winsor 1 pour les pipettes contenant une proportion de Tween 85 supérieure à 60 parties en poids.
- Ces résultats permettent de déduire qu'une composition adaptée pour disperser du pétrole brut de type Oseberg consiste en un mélange 50 parties en poids d'OSR 52 pour 50 parties en poids de Tween 85.

#### Exemple 3 selon l'invention :

Cet exemple permet de mesurer l'efficacité de la dispersion pour une quantité totale de tensioactif de 1%. Du pétrole brut Oseberg est ajouté à une solution aqueuse additionnée d'Instant Ocean de telle sorte que la concentration en sel soit de 30 g/L. Le mélange de tensioactifs est constitué à 100 parties en poids d'OSR52 et 10 parties en poids de Radasurf 7157.

L'efficacité de dispersion du système de l'exemple 3 selon l'invention a été comparée celle du système de l'exemple A de référence et à celle du système de l'exemple 1 selon l'invention. Les résultats sont représentés dans le Tableau 4. La variation de la concentration de pétrole brut dispersé en fonction du temps pour les exemples du Tableau 4 a été représentée à la Figure 3.

Tableau 4

| Temps (min) | Quantité de pétrole brut dispersé (ppm) |                             |                             |
|-------------|-----------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|             | Exemple A de référence                  | Exemple 3 selon l'invention | Exemple 1 selon l'invention |
| 2           | 38                                      | 719                         | 1126                        |
| 5           | 33                                      | 541                         | 999                         |
| 60          | 21                                      | 115                         | 917                         |
| 1440        | 30                                      | 57                          | 196                         |

On constate qu'après 5 min, le système de l'exemple 3 est 16 fois plus efficace que le système de l'exemple A de référence alors que l'on a introduit deux fois moins de dispersant dans le système. Un mélange comprenant 100 parties en poids d'OSR 52 et 10 parties en poids de Radiesurf 7157 présente une bien meilleure efficacité, même utilisé à raison de 1 %, pour disperser le pétrole brut d'Oseberg dans de l'eau de mer Instant Ocean que le tensioactif OSR 52 utilisé seul à raison de 2%. Les valeurs de tension interfaciale dans le cas des mélanges optimisés sont très basses comme le montrent les essais suivants. L'invention permet donc de réduire la quantité totale de tensioactif utilisé pour une qualité de dispersion donnée.

#### B. Effet d'une variation de salinité sur les proportions des dispersants :

Les proportions des tensioactifs dans les exemples 1 et 2 ont été déterminées dans les essais du paragraphe A pour une solution aqueuse contenant 30 g/L de sel. La méthode de détermination de l'invention doit être reproduite si l'on envisage de traiter une solution aqueuse contenant une concentration en sel différente. Le Demandeur a constaté qu'une augmentation de la concentration en sel nécessite généralement d'augmenter la proportion du tensioactif majoritairement hydrophile.

#### C. Mesure des tensions superficielle et interfaciale:

La technique de la tensiométrie par goutte tournant a été appliquée pour déterminer la tension interfaciale dans les cas suivants:

- eau salée à 30 g/L contenant du pétrole brut Oseberg non traité par un tensioactif ;
- eau salée à 30 g/L contenant du pétrole brut Oseberg traité par 2% d'OSR 52 (Exemple A de référence)

La technique de tensiométrie par goutte tournante ne peut pas être appliquée pour déterminer la tension interfaciale du système de l'exemple 1 selon l'invention. La tension interfaciale du système de l'exemple 1 a été estimée à l'aide de la règle de Huh.

Pour réaliser les mesures de tension interfaciale, les différents systèmes sont mis en contact, agités puis laissés au repos pour décantation. La tension interfaciale du pétrole brut, additionné ou non de tensioactif, a été mesurée dans l'eau avec laquelle il a été mis en équilibre.

Une inspection visuelle des différents flacons montre une séparation nette entre la phase huile et la phase aqueuse lorsque l'eau salée n'a pas été additionnée de tensioactifs ou lorsqu'elle ne contient que de l'OSR 52.

L'eau décantée en présence du pétrole brut seul ou du pétrole brut  
5 contenant 2% OSR 52 seul (Exemple A de référence) est limpide. La dispersion du pétrole brut dans l'eau est donc mauvaise.

En revanche, lorsque le pétrole brut est traité par les mélanges de tensioactifs des exemples 1 et 2 selon l'invention, on observe la formation d'une dispersion de gouttelettes de pétrole brut dans l'eau salée. La  
10 coloration orange/marron du mélange témoigne de la présence de fines gouttelettes de pétrole dispersée dans l'eau.

#### C.1. Evaluation de la tension superficielle de l'eau à 30 g/L Instant Ocean

La variation en fonction du temps de la tension superficielle pour différentes eaux a été mesurée et représentée à la figure 4. Cette figure montre que la tension superficielle de l'eau distillée (A) et celle de l'eau contenant 30g/L de NaCl (B) est d'environ 72 mN/m. Elle varie peu au cours de temps. Par contre, la tension superficielle de l'eau contenant  
20 Instant Océan (C) diminue régulièrement pour atteindre environ 60 mN/m après 20 minutes. Il est probable que le mélange de sels Instant Ocean utilisé pour la reconstitution de l'eau de mer contienne un additif qui a pour effet de modifier la tension superficielle de l'eau.

#### C.2. Mesure de la tension interfaciale eau/pétrole pour une eau salée à 30 g/L contenant du pétrole brut Oseberg non traité par un tensioactif.

La figure 5 montre l'évolution de la tension interfaciale en fonction du temps pour le pétrole brut d'Oseberg seul dans une eau à 30 g/L ne contenant que NaCl (A) et une eau à la même salinité globale mais reconstituée avec de l'Instant Ocean (B).  
30

Pour l'eau contenant 30 g/L de NaCl (A), la tension interfaciale est d'environ 18 mN/m. Pour l'eau additionné d'Instant Ocean (B), la tension interfaciale est d'environ 7 mN/m. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'une faible quantité de tensioactif dans la composition Instant  
35 Ocean.

C.3. Mesure de la tension interfaciale eau/pétrole pour une eau salée à 30 g/L contenant du pétrole brut Oseberg traité par 2% d'OSR 52 (Exemple A de référence)

La Figure 6 montre la variation de la tension interfaciale mesurée sur un tensiomètre à goutte tournante pour l'exemple A de référence. L'utilisation de l'OSR 52 seul à 2% dans le pétrole brut Oseberg abaisse considérablement la tension interfaciale du brut dans l'eau salée à 30 g/L Instant Ocean à une valeur voisine de 0,01 mN/m.

C.4. Mesure de la tension interfaciale eau/pétrole pour une eau salée à 30 g/L contenant du pétrole brut Oseberg traité par 2% d'un mélange constitué de 100 parties en poids d'OSR 52 et de 10 parties en poids de Radasurf 7157 (Exemple 1 selon l'invention)

La tension interfaciale du système de l'exemple 1 selon l'invention ne peut pas être mesurée par la technique de tensiométrie à goutte tournante. En effet, la goutte de pétrole brut formée semble se solubiliser dans l'eau salée à l'intérieur du capillaire tant la tension est basse. La surface de cette goutte n'est pas lisse et son diamètre diminue jusqu'à devenir un très fin filament. Le système n'est pas pré-équilibré initialement : la solubilisation du pétrole brut dans la microémulsion qui correspond à l'état d'équilibre de ce système rend difficile la mesure par cette voie. Il est probable que ce phénomène est dû à la très faible valeur de tension interfaciale atteinte lorsque la composition de tensioactif est adaptée pour que le système pétrole/eau/dispersant soit en Winsor 3.

La tension interfaciale de l'exemple 1 a été estimée à partir de la règle de Huh et a permis de calculer que la tension interfaciale est de  $5 \times 10^{-3}$  mN/m.

Le Tableau 6 récapitule les valeurs de tension interfaciale pour les différents systèmes préparés.

Tableau 6

|                                                    |         |                  | Exemple A<br>de référence | Exemple 1 selon<br>l'invention                                                     |
|----------------------------------------------------|---------|------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Pétrole                                            | Oseberg |                  |                           |                                                                                    |
| Eau à 30 g/L                                       | NaCl    | Instant<br>Ocean | Instant Ocean             | Instant Ocean                                                                      |
| Quantité de<br>tensioactifs                        | 0       |                  | 2% OSR 52                 | 2% (100 parties en<br>poids d'OSR52 + 10<br>parties en poids de<br>Radiasurf 7157) |
| Tension<br>interfaciale à<br>l'équilibre<br>(mN/m) | 18      |                  | 0,01                      | $5 \times 10^{-3}$                                                                 |

L'emploi du mélange de tensioactifs dans l'exemple 1 selon  
5 l'invention permet de diviser par 2 la tension interfaciale eau/pétrole.

## REVENDICATIONS

1. Kit pour le traitement d'une nappe d'hydrocarbures comprenant séparément deux tensioactifs, l'un présentant une balance hydrophile-lipophile HLB1 comprise entre 1 et 10, l'autre présentant une balance hydrophile-lipophile HLB2 comprise entre 10 et 20.
2. Méthode de détermination de la composition d'un mélange de tensioactifs, ladite méthode comprenant les étapes suivantes:
  - a) préparation de plusieurs mélanges contenant chacun un des deux tensioactifs du kit selon la revendication 1 et un tensioactif différent de ceux contenus dans ledit kit, la quantité du tensioactif provenant du kit variant de manière croissante dans les mélanges;
  - b) incorporation de chacun des mélanges à des hydrocarbures ;
  - c) ajout d'une solution aqueuse à chacun des mélanges ;
  - d) agitation des mélanges ;
  - e) identification du ou des mélange(s) présentant une phase de microémulsion ;
  - f) détermination de la proportion des tensioactifs utilisés dans le(s) mélange(s) identifié(s) à l'étape e).
3. Procédé de dispersion d'hydrocarbures dans une solution aqueuse, ledit procédé comprenant les étapes suivantes:
  - g) préparation d'un mélange comprenant les deux tensioactifs dans des proportions après les avoir déterminées selon la méthode de la revendication 2 ;
  - h) ajout du mélange de l'étape g) à une solution aqueuse contenant le(s) hydrocarbure(s) à disperser.
4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, dans lequel la solution aqueuse est de l'eau de mer.
5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, dans lequel les hydrocarbures sont issus de pétrole brut.
6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, dans lequel l'un des tensioactifs dans les mélanges présente une balance hydrophile-lipophile

HLB1 comprise entre 1 et 10 et l'autre tensioactif dans les mélanges présente une balance hydrophile-lipophile HLB2 comprise entre 12 et 20.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel HLB1 est compris entre 5 et 10 et HLB2 est compris entre 15 et 18.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, dans lequel l'un des tensioactifs est un monooléate de sorbitan comprenant éventuellement 20 groupements éthoxy ou un trioléate de sorbitan comprenant éventuellement 20 groupements éthoxy.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes 6 à 8, dans lequel le mélange de l'étape g) comprend :

- pour 100 parties en poids du tensioactif dont la balance hydrophile-lipophile HLB1 est comprise entre 1 et 10,
- de 5 à 50 parties en poids du tensioactif dont la balance hydrophile-lipophile HLB2 est comprise entre 10 et 20.

10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, dans lequel la différence HLB2-HLB1 est comprise entre 4 et 8.

11. Procédé selon l'une des revendications 6 à 10, dans lequel le mélange de l'étape g) présente une balance hydrophile-lipophile comprise entre 8 et 12, de préférence entre 9 et 11.

12. Procédé selon l'une des revendications 3 à 11, dans lequel le mélange de l'étape g) est ajouté en une proportion inférieure ou égale à 5%, de préférence inférieure ou égale à 2%, de préférence encore en une proportion inférieure ou égale à 1% par rapport au poids des hydrocarbures.

13. Procédé selon l'une des revendications 3 à 12, pour le traitement d'une nappe d'hydrocarbures en milieux aqueux plus particulièrement en milieu marin.

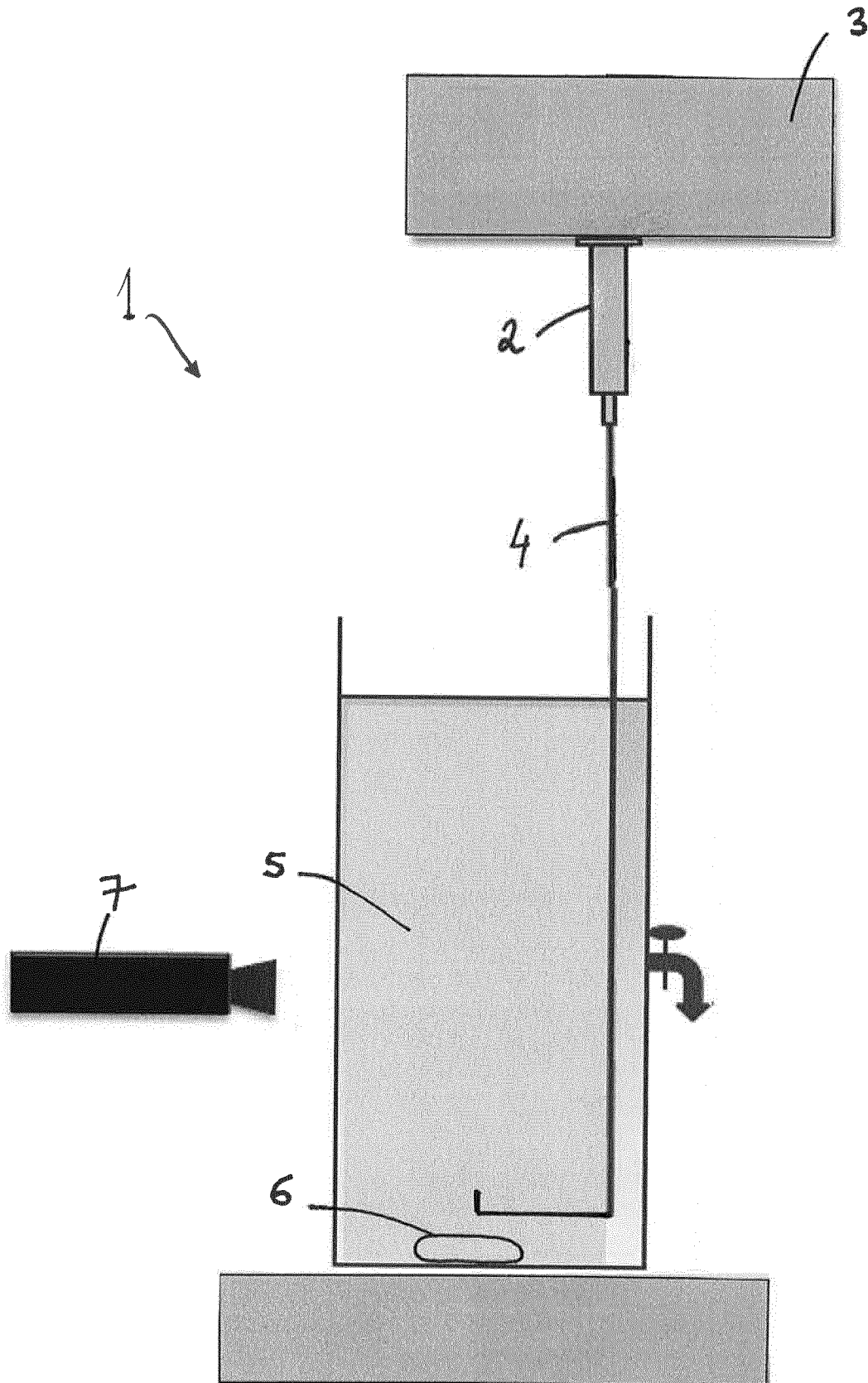


Figure 1

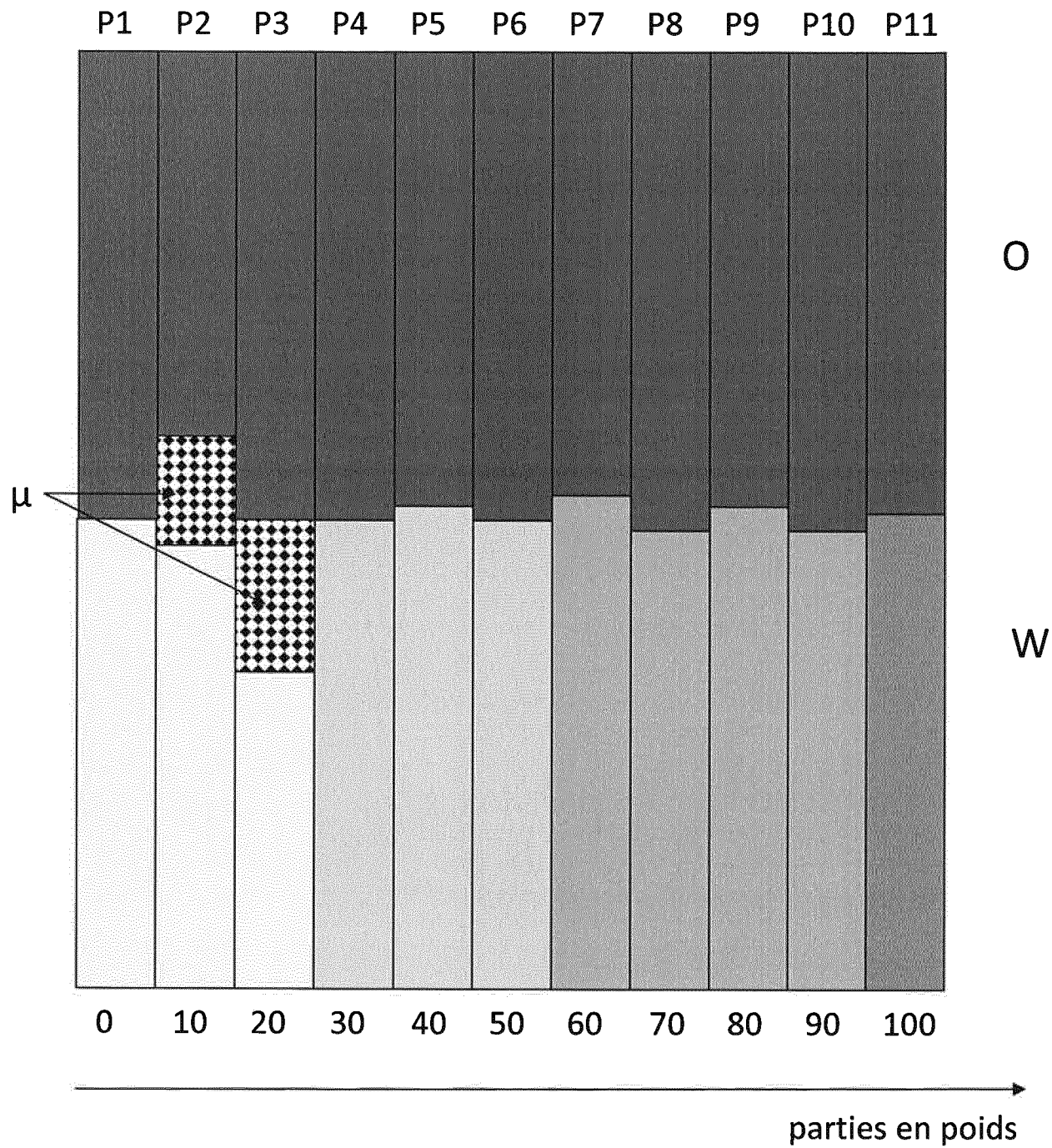


Figure 2

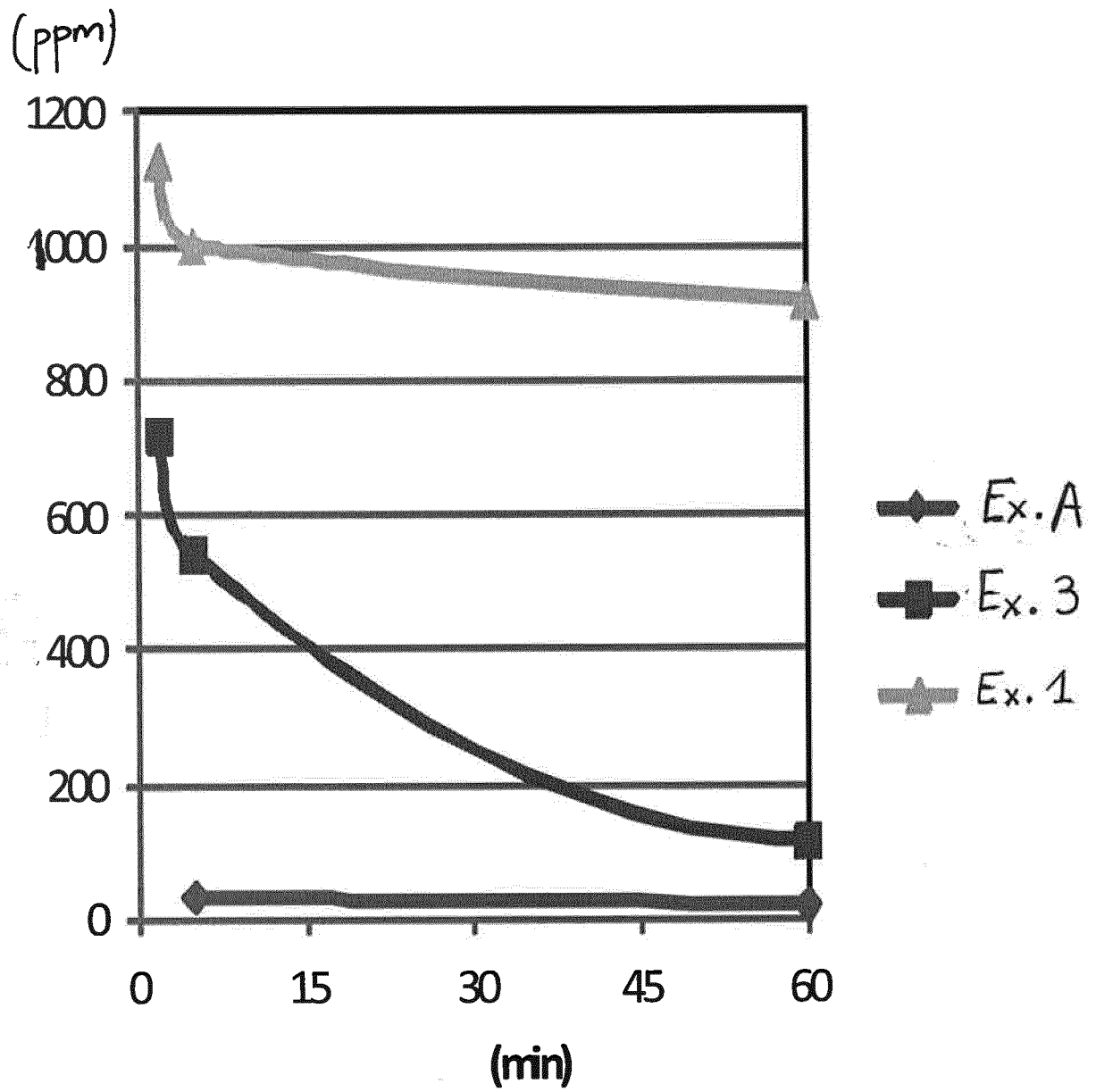


Figure 3

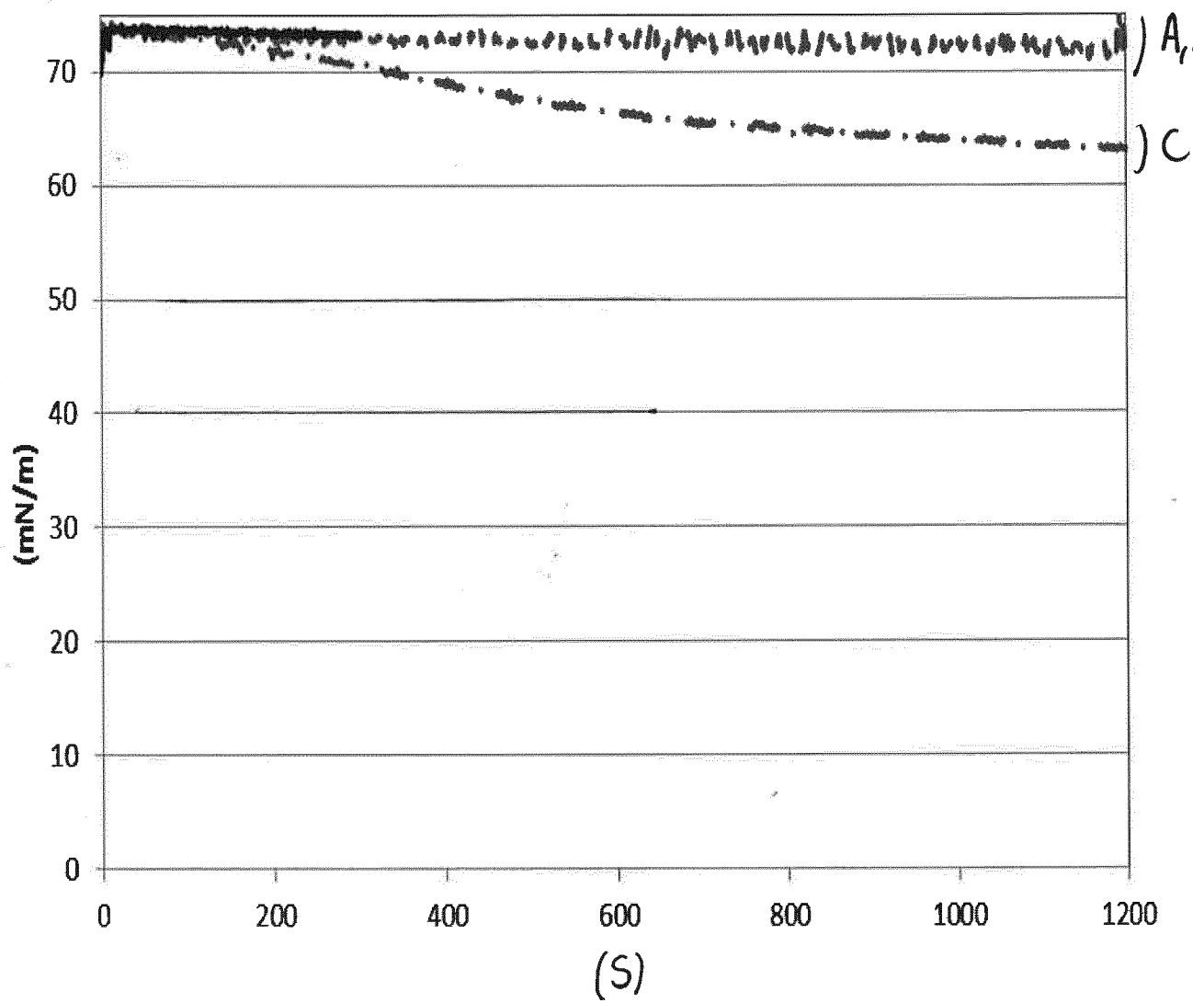


Figure 4

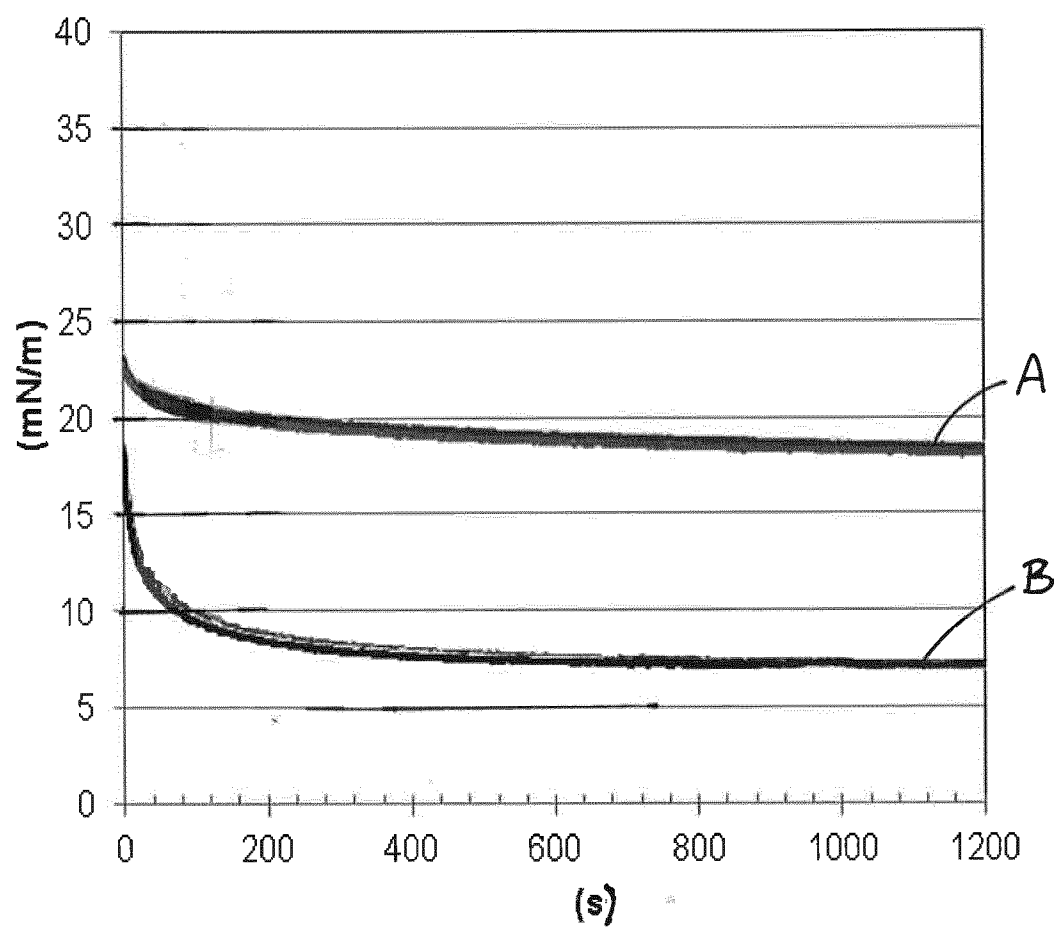


Figure 5

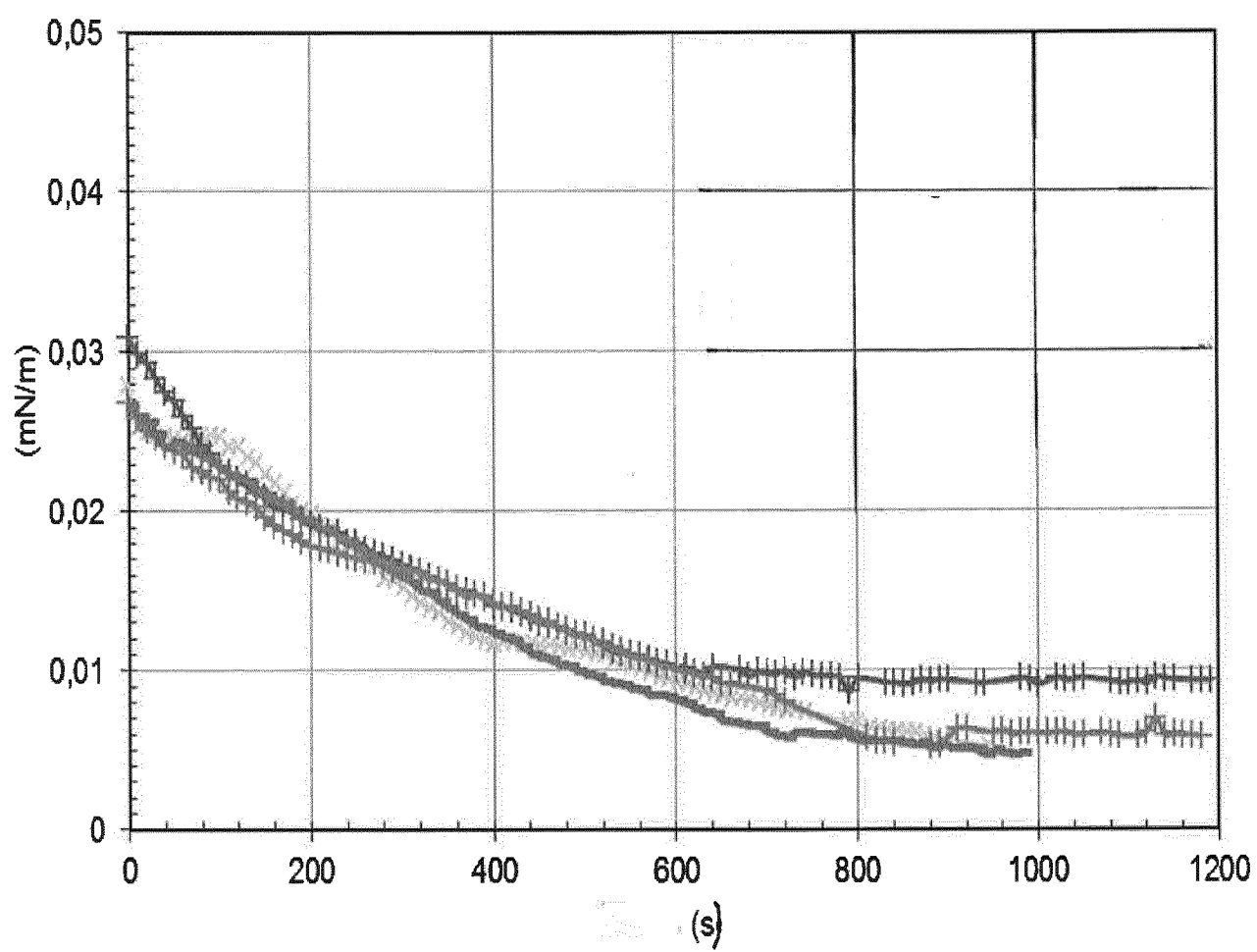


Figure 6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/077850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C02F1/68  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C02F B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | EP 0 254 704 A1 (LABOFINA SA [BE])<br>27 January 1988 (1988-01-27)<br>the whole document                                                                                                 | 1-13                  |
| A         | -----<br>US 4 764 285 A (ROBBINS MAX L [US] ET AL)<br>16 August 1988 (1988-08-16)<br>column 1, line 35 - line 55<br>column 6, paragraph 7 - column 25,<br>paragraph 55; claims; examples | 1-13                  |
| A         | -----<br>EP 0 106 526 A2 (EXXON RESEARCH<br>ENGINEERING CO [US])<br>25 April 1984 (1984-04-25)<br>page 1, line 35 - page 2, line 13<br>page 7, line 16 - line 31; claims<br>-----<br>-/- | 1-13                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2015

Date of mailing of the international search report

08/04/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, Albert

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/077850

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                    |                       |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                 | Relevant to claim No. |
| A                                                    | FR 2 479 251 A1 (LABOFINA SA [BE])<br>2 October 1981 (1981-10-02)<br>claims; examples<br>-----                     | 1-13                  |
| A                                                    | EP 0 155 208 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE<br>[FR]) 18 September 1985 (1985-09-18)<br>claims; examples 1-4<br>----- | 1-13                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/077850

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date      |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|--------------------------|
| EP 0254704                                | A1                  | 27-01-1988                 | DE 3761287 D1 08-02-1990 |
|                                           |                     | DK 384087 A                | 25-01-1988               |
|                                           |                     | EP 0254704 A1              | 27-01-1988               |
|                                           |                     | FR 2601885 A1              | 29-01-1988               |
|                                           |                     | GR 3000802 T3              | 15-11-1991               |
|                                           |                     | NO 872873 A                | 25-01-1988               |
|                                           |                     | PT 85391 A                 | 01-08-1987               |
|                                           |                     | US 4830759 A               | 16-05-1989               |
|                                           |                     | US 5051192 A               | 24-09-1991               |
| -----                                     |                     |                            |                          |
| US 4764285                                | A                   | 16-08-1988                 | NONE                     |
| -----                                     |                     |                            |                          |
| EP 0106526                                | A2                  | 25-04-1984                 | CA 1224375 A1 21-07-1987 |
|                                           |                     | EP 0106526 A2              | 25-04-1984               |
|                                           |                     | JP S5973035 A              | 25-04-1984               |
|                                           |                     | NO 833265 A                | 14-03-1984               |
|                                           |                     | US 4502962 A               | 05-03-1985               |
|                                           |                     | ZA 8306772 A               | 24-04-1985               |
| -----                                     |                     |                            |                          |
| FR 2479251                                | A1                  | 02-10-1981                 | NONE                     |
| -----                                     |                     |                            |                          |
| EP 0155208                                | A1                  | 18-09-1985                 | DE 3560521 D1 08-10-1987 |
|                                           |                     | EP 0155208 A1              | 18-09-1985               |
|                                           |                     | ES 8607045 A1              | 01-11-1986               |
|                                           |                     | FR 2560788 A1              | 13-09-1985               |
|                                           |                     | NO 850924 A                | 13-09-1985               |
| -----                                     |                     |                            |                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/077850

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. C02F1/68<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                             |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                             |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>C02F B01F                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                             |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                             |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                             |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                             |
| Catégorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                    | no. des revendications visées                                                                                                               |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | EP 0 254 704 A1 (LABOFINA SA [BE])<br>27 janvier 1988 (1988-01-27)<br>le document en entier<br>-----                                                                                                                              | 1-13                                                                                                                                        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | US 4 764 285 A (ROBBINS MAX L [US] ET AL)<br>16 août 1988 (1988-08-16)<br>colonne 1, ligne 35 - ligne 55<br>colonne 6, alinéa 7 - colonne 25, alinéa 55; revendications; exemples<br>-----                                        | 1-13                                                                                                                                        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | EP 0 106 526 A2 (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO [US])<br>25 avril 1984 (1984-04-25)<br>page 1, ligne 35 - page 2, ligne 13<br>page 7, ligne 16 - ligne 31;<br>revendications<br>-----<br><div style="text-align: right;">-/-</div> | 1-13                                                                                                                                        |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                             |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                             |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">30 mars 2015</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                   | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">08/04/2015</div> |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                   | Fonctionnaire autorisé<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Grittern, Albert</div>                                     |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                            |                               |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                             | no. des revendications visées |
| A                                               | FR 2 479 251 A1 (LABOFINA SA [BE])<br>2 octobre 1981 (1981-10-02)<br>revendications; exemples<br>-----                     | 1-13                          |
| A                                               | EP 0 155 208 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE<br>[FR]) 18 septembre 1985 (1985-09-18)<br>revendications; exemples 1-4<br>----- | 1-13                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/077850

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| EP 0254704                                      | A1 | 27-01-1988             | DE 3761287 D1                           | 08-02-1990             |
|                                                 |    |                        | DK 384087 A                             | 25-01-1988             |
|                                                 |    |                        | EP 0254704 A1                           | 27-01-1988             |
|                                                 |    |                        | FR 2601885 A1                           | 29-01-1988             |
|                                                 |    |                        | GR 3000802 T3                           | 15-11-1991             |
|                                                 |    |                        | NO 872873 A                             | 25-01-1988             |
|                                                 |    |                        | PT 85391 A                              | 01-08-1987             |
|                                                 |    |                        | US 4830759 A                            | 16-05-1989             |
|                                                 |    |                        | US 5051192 A                            | 24-09-1991             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| US 4764285                                      | A  | 16-08-1988             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| EP 0106526                                      | A2 | 25-04-1984             | CA 1224375 A1                           | 21-07-1987             |
|                                                 |    |                        | EP 0106526 A2                           | 25-04-1984             |
|                                                 |    |                        | JP S5973035 A                           | 25-04-1984             |
|                                                 |    |                        | NO 833265 A                             | 14-03-1984             |
|                                                 |    |                        | US 4502962 A                            | 05-03-1985             |
|                                                 |    |                        | ZA 8306772 A                            | 24-04-1985             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| FR 2479251                                      | A1 | 02-10-1981             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| EP 0155208                                      | A1 | 18-09-1985             | DE 3560521 D1                           | 08-10-1987             |
|                                                 |    |                        | EP 0155208 A1                           | 18-09-1985             |
|                                                 |    |                        | ES 8607045 A1                           | 01-11-1986             |
|                                                 |    |                        | FR 2560788 A1                           | 13-09-1985             |
|                                                 |    |                        | NO 850924 A                             | 13-09-1985             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |