

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

②

**N° 82 08650**

- 
- ⑤④ Polyalkyloxyamines en qualité d'agents de désémulsionnement.
- ⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 10 G 33/04.
- ②② Date de dépôt..... 18 mai 1982.
- ③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 11 juin 1981, n° 272,454.*
- ④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 50 du 17-12-1982.
- 
- ⑦① Déposant : Société dite : MARATHON OIL COMPANY, société de droit américain, résidant  
aux EUA.
- ⑦② Invention de : Roy B. Duke.
- ⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①
- ⑦④ Mandataire : Cabinet Madeuf, conseils en propriété industrielle,  
3, av. Bugeaud, 75116 Paris.
-

La présente invention concerne l'utilisation de polyalkyloxyamines en qualité d'agents de désémulsionnement pour des émulsions d'huiles brutes, surtout provenant des inondations micellaires ou micellaires-polymères.

5 En raison des réserves en baisse constante et de la production décroissante des huiles brutes aux U.S.A., on a envisagé un certain nombre de projets d'accroissement de récupération d'huile afin de stimuler la production à partir des champs pétroliers connus qui sont au-delà des  
10 limites d'une récupération économique. L'un de ces procédés d'accroissement de récupération consiste à injecter un tensio-actif dans un réservoir pour abaisser la tension interfaciale huile-saumure et pour permettre la production d'une plus grande quantité d'huile. On appelle couramment  
15 ces procédés des inondations micellaires ou micellaires-polymères.

Bien que les techniques avec tensio-actifs se soient révélées efficaces pour améliorer la mobilité et récupérer un supplément d'huile, elles ont également introduit des  
20 problèmes qu'on ne rencontrait pas jusqu'alors. La principale de ces difficultés réside dans la nécessité de désémulsionner l'huile produite. L'émulsion est principalement provoquée par les tensio-actifs, les cotensio-actifs et le polymère qu'on utilise dans le procédé. Le procédé de désémulsionnement selon l'invention convient particulièrement  
25 pour séparer les émulsions de ce genre.

Les composés organiques servant à désémulsionner les huiles brutes et d'autres courants hydrocarbonés sont notamment les produits d'addition d'ammonium quaternaire aux  
30 polyépihalohydrines selon le brevet US N° 3 591 520; les polyuréthanes du brevet US N° 3 594 393; les polyoxiranes d'un poids moléculaire élevé selon le brevet US N° 3 617 571; les polymères d'amidines cycliques selon le brevet US N° 3 647 711; les bétaines polymères d'ammonium quaternaire,  
35 par exemple les esters d'alcanolamines quaternaires selon le brevet US N° 3 819 589; les bétaines selon le brevet US N° 3 929 632; les agents de désémulsionnement d'appoint de

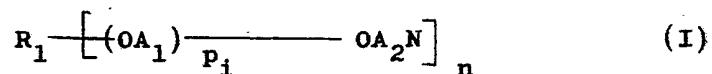
polyalkylène-polyamines comme expliqué dans le brevet US N° 4 089 803; et les produits de polycondensation d'alkylphénol-formaldéhyde polyoxyalkylés selon les brevets US N° 3 640 894 et N° 3 699 051. En outre le brevet US 5 N° 3 579 466 décrit l'utilisation de polymères de polyglycidyle et de polymères d'amines polyglycidyliques, par exemple les polymères de polyoxyalkylène avec des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène ou de l'azote.

La composition des agents de désémulsionnement 10 varie selon l'application envisagée. Pour les émulsions contenant des sulfonates le brevet US N° 4 089 083 décrit un agent de désémulsionnement consistant en un mélange d'une résine phénol-aldéhyde oxyalkylée, une polyéthylène-amine et une alcanolamine. La résine phénol-aldéhyde oxy- 15 alkylée peut être un polymère de phénol-formaldéhyde qu'on fait ultérieurement réagir avec l'oxyde d'éthylène pour obtenir le degré désiré d'éthoxylation. La polyéthylène-amine peut être la pentaméthylène-hexamine alors que l'alcanolamine peut être la triéthanolamine. Les agents de désémulsionnement de ce type sont vendus sous les marques 20 déposées "Tretolite" RP-453 et RP-578.

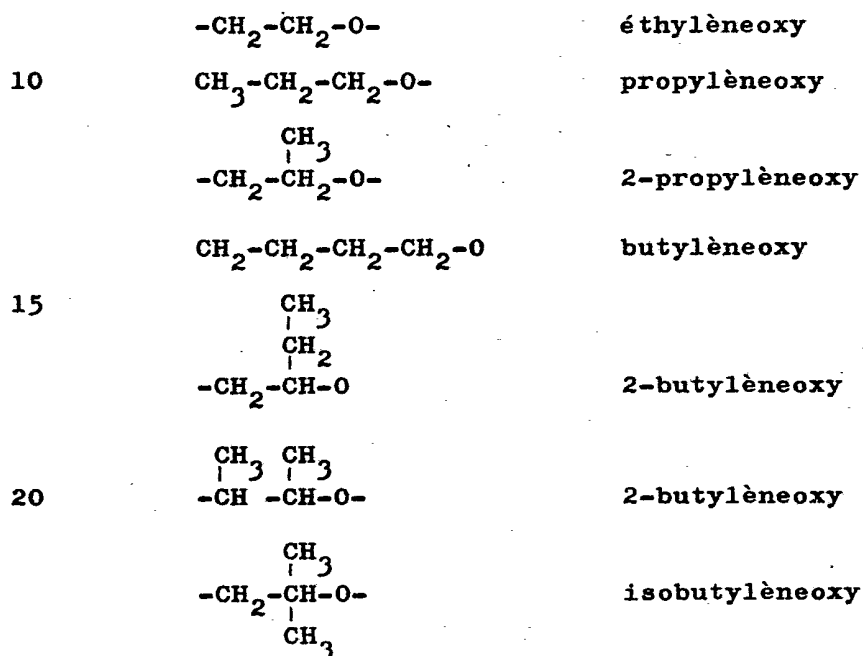
Le brevet US N° 4 226 702 décrit l'utilisation de composés minéraux pour désémulsionner les émulsions micellaires et micellaires-polymères, par addition d'un électro- 25 lyte tel que le chlorure de sodium et d'un supplément d'eau.

Les agents de désémulsionnement de la technique antérieure consistent principalement en mélanges de tensio-actifs ioniques et non ioniques qui, quand on les ajoute à une émulsion, modifient l'indice d'amphipathie; un réglage 30 approprié de ce paramètre provoque habituellement le désémulsionnement. En outre, certains agents de désémulsionnement contiennent des composés pouvant se complexer avec les ions métalliques pour les rendre plus hydrosolubles; d'autres contiennent des acides, des bases ou des solutions tampon- 35 nées pour régler le pH.

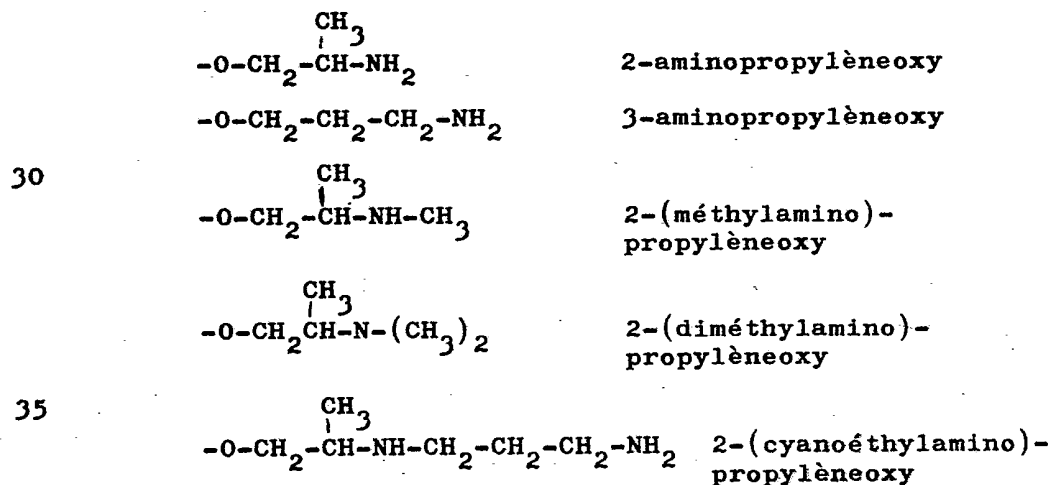
Les agents de désémulsionnement selon l'invention sont des polyalkyloxyamines répondant à la formule I :

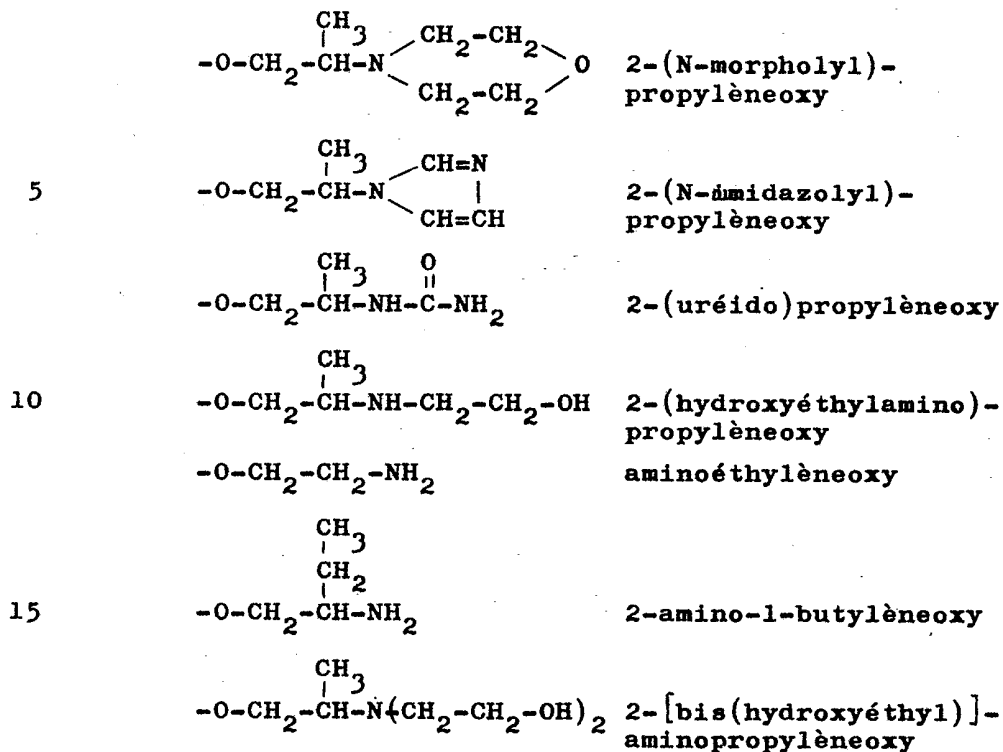


dans laquelle  $R_1$  est un atome d'hydrogène, un radical al-  
 5 kyle, aryle ou alkylaryle ou un hétérocycle. Le radical  
 alcèneoxy  $(OA_1)$  provient d'un oxyde d'alkylène tel que  
 l'oxyde d'éthylène, de propylène, de butylène, de 2-butylène,  
 d'isobutylène, etc, comme par exemple :



25 et  $-OA_2N$  est un radical alkylèneoxy contenant de l'azote  
 comme par exemple :





$A_1$  et  $A_2$ , qui peuvent être identiques ou différents,  
20 représentent chacun un radical alkyle;

$\underline{n}$  est un nombre entier d'au moins 1 qui indique le  
nombre de groupes  $-\text{OA}_1\text{OA}_2\text{N}$  fixés à  $R_1$ ;

$\underline{p}$  est zéro ou un nombre entier qui indique le nombre  
de motifs  $\{ \text{OA}_1 \}$  dans chacun des  $\underline{n}$  groupes fixés à  $R_1$ ; et

25  $\underline{i}$  est un suffixe permettant la distinction entre les  
 $\underline{p}$  individuels dans chacun des  $\underline{n}$  groupes fixés à  $R_1$ .

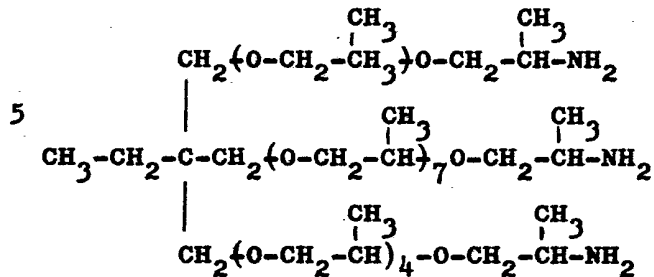
Le nombre total des radicaux oxyalkyle  $\{ \text{OA}_1 \}$  par mo-  
lécule est donné par l'équation 1 :

$$30 \quad \sum \{ \text{OA}_1 \} = \sum_{i=1}^{i=n} p_i = p_i + p_j + p_k + \dots \quad (1)$$

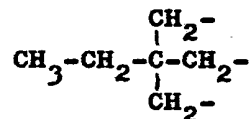
Le nombre moyen de radicaux oxyalkyle  $\{ \text{OA}_1 \}$  dans cha-  
cun des  $\underline{n}$  groupes fixés à  $R_1$  est donné par l'équation 2 :

$$35 \quad \bar{p} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} p_i}{n} \quad (2)$$

Pour démontrer l'utilisation de la formule I et le calcul de  $\bar{p}$ , on va considérer la molécule :

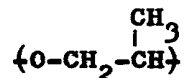


10 dans laquelle  $R_1$  est un radical 1,1,1-triméthylène propane,

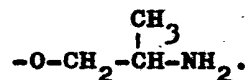


$\{ \text{OA}_1 \}$  est un radical oxypropylène

15



$-\text{OA}_2\text{N}$  est un radical 2-aminopropylèneoxy



20 Par conséquent,  $\bar{p}$  est

$$\bar{p} = \frac{\sum_{i=1}^{i=k} P_i}{n} = \frac{3 + 7 + 4}{3} = 4,67$$

25

Certains composés disponibles dans le commerce et répondant à la formule I apparaissent dans le tableau I en même temps que la marque déposée correspondante. Ces produits sont fabriqués par Jefferson Chemical Co., qui est une filiale de Texaco Inc. Le nombre à côté du nom

30

"Jeffamine" indique le poids moléculaire moyen du composé en question (voir page 19).

On peut préparer les agents de désémulsionnement selon l'invention en ajoutant de l'oxyde d'éthylène, de propylène ou de butylène à un composé hydroxylique tel

35

qu'un diol ou un triol, notamment des composés phénoliques

tels que le phénol, le résorcinol et le catéchol. On peut aussi utiliser des mélanges d'oxydes d'alkylène soit successivement pour former des polymères séquencés soit simultanément pour former des polymères statistiques. Le

5 groupe hydroxy terminal de la chaîne polyoxyalkylique est alors remplacé par un composé renfermant de l'azote au moyen d'une réaction de substitution avec l'ammoniac ou une amine telle que la morpholine, ou encore une diamine comme l'urée, par des procédés bien connus dans la littérature chimique et dans les brevets. Les composés hydroxyli-

10 ques précités sont notamment des glycols qu'on obtient par oligomérisation de l'oxyde d'éthylène, de propylène ou de butylène. Pour terminer les composés d'addition alkylèneoxy, on peut ajouter une autre molécule au groupe hydroxylique

15 qui est une amine ou peut être convertie en une amine, par exemple l'addition de l'acrylonitrile suivie de la réduction d'une amine.

En général les agents de désémulsionnement ne sont pas des composés synthétiquement purs, c'est-à-dire des

20 substances simples. Il en est ainsi du fait que l'addition de l'oxyde d'éthylène ou de propylène à un diol, un triol, etc, est une opération de caractère furtif. De ce fait, certains groupes hydroxyliques du diol ou du triol peuvent introduire de nombreux motifs d'oxydes d'alkylène, alors

25 que d'autres peuvent n'en introduire que très peu ou même aucun. Cependant, malgré que les agents de désémulsionnement selon l'invention ne soient pas des composés purs, ils peuvent être décrits d'une façon générale par la formule I.

Etant donné que les poids moléculaires de  $R_1$ ,  $\{OA_1\}$

30 et  $-OA_2N$  ainsi que la valeur de  $n$  sont prédéterminés par le choix des matières de départ, on peut calculer  $\bar{p}$  par l'équation 3 si le poids moléculaire moyen est déterminé.

$$\bar{p} = \frac{a-b-nc}{nd} \quad (3)$$

35 dans laquelle :

$a$  est le poids moléculaire moyen de l'agent de

désémulsionnement déterminé par voie expérimentale;

- 5           b est le poids moléculaire de  $R_1$ ;  
           c est le poids moléculaire de  $-OA_2N$ ;  
           d est le poids moléculaire de  $OA_1$ ; et  
           n est tel que précédemment défini.

10           Par exemple, un agent de désémulsionnement qu'on prépare en ajoutant d'abord de l'oxyde de propylène au triméthylolpropane et en terminant ensuite avec l'ammoniac présente un poids moléculaire moyen déterminé expérimentalement de 421. Ainsi  $a=421$ ,  $b=83$ ,  $c=74$ ,  $d=58$  et  $n=3$ , ce qui donne une valeur de  $\bar{p}$  de 0,67.

15           Dans le présent mémoire, l'expression "désémulsionnement" est définie comme le procédé de séparation d'une émulsion en une phase contenant un hydrocarbure relativement pur et une petite quantité d'eau et une ou plusieurs autres phases contenant le complément des constituants de l'émulsion mais relativement peu d'hydrocarbures. De façon idéale, une phase aqueuse contenant le tensio-actif et  
 20           l'agent de désémulsionnement est séparée à titre de la première phase alors que l'hydrocarbure constitue l'autre phase cependant, de façon très fréquente on observe aussi la présence d'une phase ayant une densité intermédiaire entre celle de la phase d'hydrocarbure et la phase aqueuse. Cette  
 25           phase sera appelée émulsion de phase médiane ou EPM.

          Les fluides obtenus des inondations micellaires ou micellaires-polymères sont des systèmes à trois phases. On peut observer les trois phases en laissant les fluides au repos jusqu'à ce que la séparation soit complète. La phase  
 30           supérieure, qu'on appelle aussi phase hydrocarbonée, est de couleur noire et consiste principalement en huile brute du réservoir. La EPM est de couleur grise ou noire et est très visqueuse. La phase inférieure qu'on appelle également phase aqueuse ou phase de saumure, est d'une couleur allant du  
 35           jaune à l'ambre et habituellement translucide. Au summum de la production d'huile, les proportions relatives des trois phases peuvent être de façon caractéristique :

phase supérieure .....	13 ± 5 %
phase médiane .....	2 ± 2 %
phase inférieure .....	87 ± 7 %

On stabilise l'émulsion de la phase supérieure par  
 5 des tensio-actifs solubles dans l'huile; parfois l'émulsion  
 peut contenir jusqu'à 10 à 12 % d'eau et de tensio-actif  
 mais le plus souvent ce total est inférieur à 5 %.

La EPM est une macroémulsion visqueuse consistant  
 en quantités sensiblement égales d'huile et de saumure. On  
 10 la stabilise par des tensio-actifs, le plus souvent des  
 sulfonates d'ions bivalents et les polymères, par exemple  
 les polyacrylamides servant au réglage de la mobilité. La  
 EPM contient parfois une plus forte concentration de tensio-  
 15 actif que la phase aqueuse inférieure ou que la phase hydro-  
 carbonée supérieure. En raison de sa viscosité élevée,  
 cette phase médiane contient fréquemment des matières soli-  
 des en suspension.

La phase inférieure est de la saumure. Elle contient  
 des sels ainsi que les tensio-actifs les plus hydrosolubles  
 20 de la solution micellaire. Avec une durée adéquate de ré-  
 tention, cette phase contient moins de 0,10 % d'huile.

Les agents de désémulsionnement selon l'invention  
 peuvent servir à traiter les huiles brutes provenant de la  
 production primaire, secondaire ou tertiaire. Ces agents  
 25 de désémulsionnement sont spécialement efficaces pour le  
 traitement de l'huile de production secondaire ou tertiaire,  
 utilisant une inondation par tensio-actif. Les agents de  
 désémulsionnement selon l'invention sont spécialement inté-  
 30 ressants pour désémulsionner les huiles brutes provenant  
 d'une inondation par tensio-actif qui est une dispersion  
 micellaire.

Les expressions "micellaire" et "dispersion micellai-  
 re" désignent l'inondation par des mélanges du type décrit  
 par H.J. Hill, J. Reisberg et G.L. Stegemeier, J. Pet. Tech.,  
 35 186 Février 1973, consistant à injecter des solutions  
 aqueuses relativement diluées d'un tensio-actif et/ou d'un co-  
 tensio-actif; par le procédé décrit dans le brevet US

3 885 628 consistant à injecter un système à phases multiples et aussi le procédé du brevet US 3 082 822 dans lequel on injecte en alternance des doses relativement petites d'huiles anhydres solubles et des petites doses d'eau ou  
5 d'un autre milieu aqueux; il convient également de mentionner les brevets US 3 682 247, 3 687 201, 3 740 343, 3 956 372, 3 964 548, 3 997 451 et 4 013 125.

L'huile produite lors de la production secondaire ou tertiaire peut renfermer des tensio-actifs ioniques  
10 tels que le pétrole, l'huile brute, les sulfonates d'alkyl-aryle ou d'alkyle, les carboxylates d'alkyle ou d'aryle, les naphthénates naturels ou les sels de tétraalkylammonium; des tensio-actifs non ioniques tels que les alcools polyoxyalkylés, les phénols, les phénols alkylés ou les alkyl-  
15 carboxyamides; des cotensio-actifs tels que des alcools, des alcools ou des phénols polyoxyalkylés ou des alkylsulfates; des polymères tels que les polyacrylamides ou les biopolymères non ioniques; les hydrocarbures tels que l'huile  
20 brute, l'huile de schiste, les produits de liquéfaction de la houille, les gazoles, ou d'autres fractions de pétrole; et des saumures contenant des cations minéraux appartenant aux Groupes IA et IIA et aussi à la série des métaux de transition de la Classification Périodique des Éléments, et des anions tels que des halogénures, sulfates, sulfites,  
25 carbonates, bicarbonates, nitrates, etc. Les émulsions peuvent aussi contenir d'autres composés d'usage courant tels que des biocides et des agents anti-corrosifs.

Le traitement des fluides produits par les agents de désémulsionnement selon l'invention accélère la séparation  
30 et abaisse en général la teneur en eau de la phase huileuse; cependant on obtient toujours un système à trois phases comprenant une phase huileuse, une phase EPM et une phase de saumure. L'addition de grosses quantités de certains agents de désémulsionnement peut provoquer la dissolution  
35 de EPM dans l'huile de sorte qu'on obtient un système à deux phases. Ceci n'est pas un avantage sur le plan du traitement ultérieur de l'huile car on doit finalement

séparer la EPM de l'huile.

Diverses autres caractéristiques de l'invention ressortent d'ailleurs de la description détaillée qui suit.

Une forme de réalisation de l'objet de l'invention  
5 est représentée, à titre d'exemple non limitatif, au dessin annexé.

La fig. 1 est un graphique des vitesses comparatives de désémulsionnement qu'on obtient avec deux agents de désémulsionnement.

10 La fig. 2 est un graphique des vitesses comparatives de déshydratation d'une émulsion à l'aide de deux agents différents de désémulsionnement.

On utilise les agents de désémulsionnement selon l'invention en une concentration d'au moins 1,0 ppm et, de préférence, entre 5 et 5000 ppm par rapport à l'émulsion. Bien  
15 qu'on puisse employer des proportions de plus de 5000 ppm, il n'en découle aucun avantage quand on le met en parallèle avec les facteurs économiques du procédé de désémulsionnement. La quantité utilisée dépend en grande partie des caractéristiques de l'émulsion, par exemple la concentration, et du  
20 type des matières solides en suspension, la quantité et le type des polymères éventuels, la viscosité de l'huile, la température à laquelle on effectue le désémulsionnement, la durée de séjour du fluide dans la zone de traitement, la  
25 composition chimique de la saumure, la fraction d'huile dans les fluides produits, le nombre des lavages supplémentaires à l'eau fraîche, etc. En général, plus les quantités du tensio-actif et du cotensio-actif dans l'émulsion sont importantes, plus grande sera la quantité nécessaire de l'agent  
30 de désémulsionnement.

La température à laquelle le désémulsionnement intervient le plus facilement avec les agents de désémulsionnement selon l'invention dépend de la viscosité de l'huile, du type et de la concentration du tensio-actif et du cotensio-actif,  
35 de la composition de la saumure, etc. En général, plus la température est élevée, plus la séparation sera rapide;

pendant la concentration en eau résiduelle dans l'huile augmente avec l'élévation de la température. De ce fait, la température optimale assurant la séparation la plus rapide ainsi que la plus faible teneur en eau dans l'huile ne peut pas être indiquée; pour chaque système, ce paramètre doit être réglé individuellement pour obtenir la valeur optimale. Cependant il existe certaines limites imposées par les propriétés physiques des phases d'hydrocarbure et aqueuse, par exemple qu'il est impossible d'effectuer les séparations au-dessous du point de congélation ou au-dessus du point d'ébullition de la saumure. Pareillement la volatilité de l'hydrocarbure est un facteur important. La volatilité de l'agent de désémulsionnement n'est que rarement un facteur qui compte. Dans la pratique, quand on effectue le désémulsionnement sous pression atmosphérique, une température de 10 à 90°C convient parfaitement.

On utilise fréquemment des champs électrostatiques pour obliger les gouttelettes d'eau à augmenter plus rapidement en dimension afin d'en faciliter ainsi la séparation. Les agents de désémulsionnement selon l'invention sont non ioniques et ont un excellent comportement dans les systèmes de ce genre.

Le choix d'un agent de désémulsionnement pour une application particulière dépend en grande partie de certains facteurs interdépendants, à savoir les performances techniques et l'efficacité par rapport au prix. Cette efficacité par rapport au prix est régie par le prix d'une dose unitaire de l'agent de désémulsionnement et par la quantité nécessaire pour obtenir le niveau désiré des performances techniques. Les performances techniques sont une combinaison d'au moins deux facteurs cinétiques, à savoir la vitesse de déshuilage de la saumure et la vitesse de déshydratation de l'huile. En rapport avec ce dernier paramètre, il faut mentionner la concentration finale ou d'équilibre de l'eau dans l'huile. Les deux facteurs cinétiques ont beaucoup de choses en commun et en général un agent de désémulsionnement qui déshydrate facilement la phase huileuse

effectue aussi efficacement le déshuilage de la phase de saumure.

L'invention sera maintenant expliquée en se référant aux exemples ci-après.

5 Pour bien faire ressortir les performances améliorées des agents de désémulsionnement selon l'invention, on les compare aux meilleurs agents connus de désémulsionnement qu'on trouve dans le commerce, à savoir "Tretolite" RP-578. D'autres sociétés telles que Nalco, produisent des agents  
10 de désémulsionnement similaires au RP-578.

Dans les exemples on effectue un test de centrifugation et un test de dessalement simulé pour déterminer les performances de l'agent de désémulsionnement. Pour le test de centrifugation, on mélange 100 ml d'huile et 50 ml  
15 d'eau dans un mélangeur pendant 30 secondes à une température de 21 à 27°C et ensuite on effectue la centrifugation pendant 15 minutes. On enregistre la quantité d'eau séparée ainsi que les observations concernant sa couleur et sa  
20 limpidité. On examine également l'interface huile-eau pour déterminer la présence d'une phase médiane qu'on appelle "PAD". On détermine la teneur en eau dans la phase huileuse par le procédé de Karl Fischer. Les valeurs au-dessous d'environ 0,50 % indiquent que l'huile est d'une qualité pour pipeline.

25 Le test de dessalement simulé, TDS, consiste à mélanger dans un mélangeur pendant 30 secondes 100 ml d'huile avec 5,0 ml d'eau et une proportion de l'agent de désémulsionnement qu'on utilise dans un appareil de dessalement de raffinerie. On transfère le mélange dans un tube étalonné  
30 et on chauffe à la température de dessalement. Après 15 minutes, on relève la quantité d'eau séparée et on enregistre le résultat comme "avant coalescence" (qu'on indique dans les exemples par "AC").

35 On mélange de nouveau l'échantillon, on chauffe encore une fois à la température de dessalement et on soumet à une coalescence électrostatique pendant 15 minutes en appliquant un gradient de tensions analogue à celui d'un

appareil de dessalement de raffinerie. Pour déterminer la vitesse de déshydratation de l'huile, on lit toutes les 5 minutes la quantité d'eau qui a été séparée. On enregistre ces valeurs en utilisant les signes plus et moins pour 5 indiquer une quantité légèrement supérieure ou légèrement inférieure à la graduation sur le tube.

Après la période de coalescence électrostatique, on enregistre les observations qualitatives concernant la limpidité et la couleur de la phase d'eau et aussi la présence éventuelle d'une troisième phase à l'interface huile-eau. On détermine ensuite la teneur en eau dans la phase 10 huileuse par la technique de Karl Fischer. Une valeur inférieure à environ 0,50 % indique qu'aucun problème ne se posera dans la raffinerie.

On obtient les émulsions servant à établir l'efficacité des agents de désémulsionnement par une technique d'inondation micellaire-polymère d'un réservoir d'huile gréseuse dans le Comté de Crawford, Illinois. On utilise comme tensio-actif dans le liquide d'inondation des sulfonates d'huile brute provenant de la sulfonation de l'huile brute d'Illinois, qu'on fait suivre d'une neutralisation à 15 l'ammoniac. Le cotensio-actif est un alcool ou un alcool éthoxylé. Le réservoir a été soumis à une inondation préalable à l'eau.

On effectue l'inondation en introduisant une dose de dispersion micellaire ayant un volume de pores de 10 % et contenant environ 2,5 % en poids de groupes sulfonates actifs ( $\text{ASG} = -\text{SO}_3\text{H}_4$ ), environ 0,5 à 1,5 % en poids d'un cotensio-actif, environ 5 à 15 % en poids d'huile brute et 20 d'autres hydrocarbures, environ 2,0 à 4,0 % en poids d'un mélange de sels minéraux, principalement du sulfate et du sulfite d'ammonium, le complément étant de l'eau. On fait suivre cette première dose d'une seconde dose d'environ 30 1200 ppm de polyacrylamide dans l'eau (environ 10 % de volume de pores), puis par des solutions moins concentrées du 35 polymère d'acrylamide et finalement par de l'eau.

Les taux relatifs de déshydratation de l'huile après le lavage à l'eau de l'huile (décrit dans l'exemple 1) avec les deux agents de désémulsionnement sont comparés dans l'exemple 3 (fig. 2). Comme le montrent ces résultats, le produit RP-578 nécessite environ 16 heures pour aboutir à une concentration d'eau dans l'huile de moins de 0,50 % alors que le produit T-403 atteint ce même niveau de déshydratation en moins d'une heure. Le taux de déshydratation de l'huile est un facteur de première grandeur qu'on étudie pour construire les installations de traitement des fluides produits à l'aide d'un tensio-actif, par exemple micellaire, étant donné que si à l'on utilise des produits chimiques qui développent des vitesses réduites, le volume nécessaire des cuves est beaucoup plus important. Ce dernier facteur augmente à son tour les frais de l'installation et abaisse les profits. Inutile de dire qu'une augmentation de 16 fois de la vitesse de déshydratation qu'on obtient à l'aide du produit T-403 par comparaison au produit RP-578 est importante.

On compare également dans l'exemple 2 (fig. 1) les vitesses relatives de désémulsionnement après lavage de l'eau avec l'agent de désémulsionnement selon l'invention ("Jeffamine" T-403) et le produit "Tretolite" RP-573. Sans tenir compte du temps d'induction nécessaire pour l'agent de désémulsionnement "Tretolite" pour commencer son travail, les vitesses relatives de déshuilage peuvent être obtenues par une comparaison des pentes des parties relativement linéaires des courbes de séparation. Une telle opération montre que T-403 est de trois à quatre fois plus rapide que RP-578. Si la période d'induction nécessaire pour le produit "Tretolite" est prise en considération, la vitesse relative de la "Jeffamine" est encore plus grande.

La teneur finale en eau (16 heures) de l'huile lavée à l'eau et désémulsionnée avec T-403 et RP-578 est respectivement de 2700 à 5500 microgrammes par ml. Ces valeurs sont proches des concentrations d'équilibre et démontrent qu'outre l'obtention de vitesses très améliorées de déshydratation, les agents de désémulsionnement selon l'invention

donnent finalement une huile plus sèche.

Les exemples restants 4 à 10 montrent encore les propriétés de désémulsionnement des polyalkyloxyamines par comparaison avec les agents de désémulsionnement de la

5 technique antérieure.

#### EXEMPLE 1

On prélève des échantillons de fluides produits d'un des réservoirs gréseux dont il a été précédemment question à un moment où la fraction d'huile est d'environ 20 %. Avant

10 l'addition des produits chimiques de désémulsionnement, on laisse les fluides au repos pendant 24 heures; on sépare la phase inférieure de saumure et la phase médiane. On utilise la phase supérieure (phase huileuse) dans les exemples 2 à 10.

#### 15 EXEMPLE 2

On mélange dans un mélangeur pendant 1 minute 2 parties de la phase huileuse de l'exemple 1, 1 partie d'eau et 1000 ppm de "Jeffamine T-403" et on transfère ensuite dans un cylindre gradué. On détermine le taux de séparation du

20 mélange en enregistrant le volume de saumure en fonction du temps. On calcule les fractions en volume de la saumure et on les porte en fonction du temps sur le graphique de la fig. 1. En supposant un désémulsionnement complet, la fraction finale d'eau en volume doit être de 0,33.

25 Après 16 heures de repos, on détermine la teneur en eau de la phase huileuse par le procédé de Karl Fischer. Le résultat est également indiqué à la fig. 1.

De façon analogue on effectue deux expériences identiques avec les mêmes réactifs et les mêmes techniques sauf

30 qu'on remplace le Désémulsifiant "Jeffamine T-403" par 2500 et 5000 ppm respectivement de "Tretolite RP-578". Après calcul des fractions en volume, on porte les résultats à la fig. 1. La teneur en eau des phases huileuses désémulsionnées est déterminée par le procédé de Karl Fischer et apparaît

35 également à la fig. 1.

#### EXEMPLE 3

On mélange pendant 1 minute dans un mélangeur

2 parties de la phase huileuse de l'exemple 1, 1 partie d'eau et 1000 ppm de "Jeffamine T-403" et on transfère ensuite du mélangeur dans un cylindre gradué. On prélève périodiquement des échantillons de la phase huileuse et on détermine la teneur en eau par le procédé de Karl Fischer. Ces valeurs en fonction du temps apparaissent à la fig. 2.

De façon analogue, on effectue un autre essai avec les mêmes réactifs et la même technique mais on remplace la "Jeffamine T-403" par 2500 ppm de "Trétolite RP-578". Les résultats de cet essai apparaissent également à la fig. 2.

#### EXEMPLE 4

On mélange quatre échantillons de la phase huileuse de l'exemple 1 dans un mélangeur pendant 1 minute avec 50 % d'eau et la proportion de "Jeffamine T-403" ou de "Trétolite RP-578" indiquée dans le tableau II. On transfère les mélanges dans un entonnoir séparateur et on chauffe à 38°C. Après 16 heures, on sépare la saumure et on soumet l'huile désémulsionnée au test de dessalement simulé. Les résultats apparaissent dans le tableau II (voir page 20).

#### EXEMPLE 5

On mélange trois échantillons de la phase huileuse de l'exemple 1 dans un mélangeur pendant 1 minute avec 50 % d'eau et la quantité de "Jeffamine TA-345" indiquée dans le tableau III. On transfère les mélanges dans un entonnoir séparateur et on chauffe à 38°C. Après 16 heures, on sépare la saumure et on soumet l'huile désémulsionnée au test de dessalement simulé. Les résultats apparaissent dans le tableau III (voir page 20).

#### EXEMPLE 6

On mélange deux échantillons de la phase huileuse de l'exemple 1 dans un mélangeur pendant 1 minute avec 50 % d'eau et les quantités de "Jeffamine" DU-700 et DU-3000 indiquées dans le tableau IV. On transfère les mélanges dans un entonnoir séparateur et on chauffe à 38°C. Après 16 heures, on sépare la saumure et on soumet l'huile désémulsionnée à un test de centrifugation.

Les résultats apparaissent dans le tableau IV  
(voir page 21).

EXEMPLE 7

On mélange trois échantillons de la phase huileuse  
5 de l'exemple 1 dans un mélangeur pendant 1 minute avec  
50 % d'eau et la quantité d'une "Jeffamine" de la série  
D apparaissant dans le tableau V. On transfère les mélan-  
ges dans un entonnoir séparateur et on chauffe à 38°C.  
Après 16 heures, on sépare la saumure et on soumet l'huile  
10 désémulsionnée à un test de dessalement simulé.

Les résultats apparaissent dans le tableau V  
(voir page 21).

EXEMPLE 8

On mélange un échantillon de la phase huileuse de  
15 l'exemple 1 dans un mélangeur pendant 1 minute avec  
50 % d'eau et la proportion de "Jeffamine Expérimentale"  
5060-47-B indiquée dans le tableau VI. On transfère le  
mélange dans un entonnoir séparateur et on chauffe à  
38°C. Après 16 heures, on sépare la saumure et on soumet  
20 l'huile désémulsionnée à un test de centrifugation. Les  
résultats apparaissent dans le tableau VI (voir page 22).

EXEMPLE 9

On mélange un échantillon de la phase huileuse dans  
un mélangeur pendant 1 minute avec 50 % d'eau et la  
25 quantité de "Jeffamine" ED-600 indiquée dans le tableau  
VII. On transfère le mélange dans un entonnoir séparateur  
et on chauffe à 38°C. Après 16 heures, on sépare la  
saumure et on soumet l'huile désémulsionnée à un test de  
dessalement simulé. Les résultats apparaissent dans le  
30 tableau VII (voir page 22).

EXEMPLE 10

On mélange un échantillon de la phase huileuse  
de l'exemple 1 pendant 1 minute dans un mélangeur avec  
50 % d'eau et la quantité de "Jeffamine" BUD-2000 indi-  
35 quée dans le tableau VIII. On transfère le mélange dans

un entonnoir séparateur et on chauffe à 38°C. Après 16 heures, on sépare la saumure et on soumet l'huile désémulsionnée à un test de centrifugation. Les résultats apparaissent dans le tableau VIII. (voir page 22).

TABLEAU I

Marque déposée	R <sub>1</sub>	(OA) <sub>1</sub> →	-OA <sub>2</sub> N	n	P
"Jeffamine" T-403	1,1,1,-triméthylène propane	propylèneoxy	2-aminopropylèneoxy	3	0,75
"Jeffamine" TA-345	1,2-propényle	propylèneoxy	3-aminopropényloxy	2	0,8
"Jeffamine" D-230	1,2-propényle	propylèneoxy	2-aminopropylèneoxy	2	0,8
"Jeffamine" D-400	1,2-propényle	propylèneoxy	2-aminopropylèneoxy	2	2,3
"Jeffamine" D-2000	1,2-propényle	propylèneoxy	2-aminopropylèneoxy	2	16,1
"Jeffamine" ED-600	1,2-éthényle	éthylèneoxy	2-aminopropylèneoxy	2	6,3
"Jeffamine" ED-900	1,2-éthényle	éthylèneoxy	2-aminopropylèneoxy	2	9,7
"Jeffamine" ED-2001	1,2-éthényle	éthylèneoxy	2-aminopropylèneoxy	2	22
"Jeffamine" BUD-2000	1,2-propényle	propylèneoxy	2-urédypropylèneoxy	2	14,8
"Jeffamine" DU-700	1,2-propényle <sup>a</sup>	propylèneoxy	2-urédypropylèneoxy	2	3,6
"Jeffamine" DU-1700	1,2-propényle <sup>a</sup>	propylèneoxy	2-urédypropylèneoxy	2	12,2
"Jeffamine" DU-3000	1,2-propényle <sup>a</sup>	propylèneoxy	2-urédypropylèneoxy	2	23,5
"Jeffamine" 5060-47-B	1,1,1,-tétraméthylène méthane	propylèneoxy	2-aminopropylèneoxy	4	non déter- miné

19

<sup>a</sup> Les composés de la série DU contiennent également des liaisons internes d'urée.

TABLEAU II

Test de dessalement simulé d'huile désémulsionnée avec "Jeffamine T-403" ou "Tretolite RP-578"

Agent de désémulsionnement (ppm)	AC	Durée (mn)		Qualité d'eau	Qualité de l'interface	H <sub>2</sub> O %	
		5	10 15			Avant	Après
T-403 (1000)	3	5	5	jaune limpide	pas de PAD	0,05	0,21
T-403 (500)	1	4+	5+	limpide	pas de PAD	0,03	0,34
RP-578 (2500)	1+	5	5+	brun clair	légère PAD	0,08	0,29
RP-578 (5000)	2+	5+	5+	brun clair	pas de PAD	0,08	0,22

TABLEAU III

Test de dessalement simulé de l'huile désémulsionnée avec "Jeffamine TA-345"

Agent de désémulsionnement (ppm)	AC	Durée (mn)		Qualité d'eau	Qualité de l'interface	H <sub>2</sub> O %	
		5	10 15			Avant	Après
TA-345 (1000)	1	4+	5+	limpide	pas de PAD	0,03	0,36
TA-345 (500)	1-	4+	5	limpide	pas de PAD	0,03	0,29
TA-345 (250)	1-	2+	4	beige	pas de PAD	0,03	1,10

TABLEAU IV

Test de centrifugation de l'huile désémulsionnée avec les composés "Jeffamine" de la série DU.

Agent de désémulsionnement (ppm)	Qualité d'eau	Qualité de l'interface	H <sub>2</sub> O %	
			Avant	Après
"Jeffamine"DU-700 (1500)	limpide	0,4 ml PAD	0,05	0,07
"Jeffamine"DU-3000 (1500)	limpide	1,5 ml PAD	0,05	0,07

TABLEAU V

Test de dessalement simulé d'une huile désémulsionnée avec les composés "Jeffamine" de la série D

Agent de désémulsionnement (ppm)	AC	Durée (mn)			Qualité d'eau	Qualité de l'interface	H <sub>2</sub> O %	
		5	10	15			Avant	Après
D-230 (1250)	4+	5+	5+	6-	limpide	pas de PAD	0,05	0,25
D-400 (1250)	4+	5	5+	6-	limpide	pas de PAD	0,08	0,29
D-2000 (1200)	1	5+	6-	6-	limpide	pas de PAD	0,05	0,22

TABLEAU VI

Test de dessalement simulé d'une huile désémulsionnée avec la "Jeffamine Expérimentale" 5060-47-B

Agent de désémulsionnement (ppm)	Qualité d'eau	Qualité de l'interface	H <sub>2</sub> %	
			Avant	Après
5060-47-B (1500)	limpide	pas de PAD	0,09	0,13

TABLEAU VII

Test de dessalement simulé d'une huile désémulsionnée avec des "Jeffamines" de la série ED

Agent de désémulsionnement (ppm)	AC	Durée (mn)	Qualité d'eau	Qualité de l'interface		H <sub>2</sub> %		
				10	15		Avant	Après
ED-600, (1250)	0+	4+	5	6-	limpide	pas de PAD	0,16	0,28

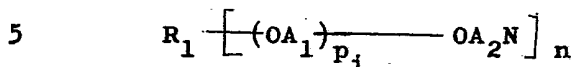
TABLEAU VIII

Test de centrifugation d'une huile désémulsionnée avec la "Jeffamine" BUD-2000

Agent de désémulsionnement (ppm)	Qualité d'eau	Qualité de l'interface	H <sub>2</sub> %	
			Avant	Après
BUD-2000 (2000)	limpide	0,3 ml PAD	0,06	0,08

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de désémulsionnement d'une émulsion, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact l'émulsion avec un composé de formule :



dans laquelle  $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou alkylaryle, un hétérocycle ou une N,N'-diurée;

- 10  $\{OA_1\}$  est un substituant alkylèneoxy;  
 $-OA_2N$  est un radical alkylèneoxy contenant de l'azote  
 $n$  est un nombre entier ayant une valeur d'au moins 1 et qui indique le nombre de groupes  $-OA_1OA_2N$  fixés à  $R_1$ ;  
 $p$  est zéro ou un nombre entier qui indique le nombre  
15 de motifs  $\{OA_1\}$  dans chacun des  $n$  groupes fixés à  $R_1$ ; et  
 $i$  est un suffixe permettant de distinguer les  $p$  groupes individuels dans chacun des  $n$  groupes.

- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $R_1$  représente un radical alkyle ou N,N'-diurée;  
20  $\{OA_1\}$  et  $\{OA_2\}$  représentent chacun un substituant choisi parmi les radicaux éthylèneoxy, propylèneoxy, et butylèneoxy et  $N$  est un substituant contenant de l'azote choisi dans le groupe comprenant une amine, une méthylamine, une diméthylamine, une cyanoéthylamine, la morpholine, l'imidazole,  
25 un uréide et l'hydroxyéthylamine.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la valeur de  $n$  est de 1 à 4, et le nombre moyen de groupes  $\{OA_1\}$  par composé de désémulsionnement est d'environ 0 à 35.

- 30 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le poids moléculaire moyen du composé de désémulsionnement est d'environ 200 à 3500.

5 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'émulsion comprend une huile brute produite  
35 à l'aide d'un tensio-actif.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on met en contact l'émulsion avec au moins 10 ppm du

composé de désémulsionnement par rapport à la quantité de l'émulsion.

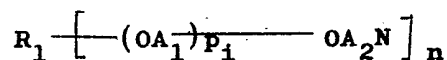
7 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on produit l'huile brute par une inondation par tensio-actif contenant au moins un tensio-actif ionique.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le tensio-actif ionique est un sulfonate de pétrole.

9 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on met en contact l'émulsion avec environ 50 à 5000 ppm du composé de désémulsionnement par rapport à la quantité de l'émulsion.

10 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'émulsion contient des sels bivalents du tensio-actif et en ce qu'on traite en outre l'émulsion de façon à produire un changement des sels du tensio-actif pour les rendre monovalents.

11 - Procédé de désémulsionnement d'une émulsion d'huile brute produite à l'aide d'un tensio-actif, caractérisé en ce qu'on met l'émulsion en contact avec un composé de formule :



dans laquelle

25  $R_1$  représente un radical 1,1-triméthylène-méthane, 1,1,1,1-tétraméthylène-méthane, 1,2-propényle, 1,2-éthényle et N,N'-diurée;

$\{ \text{OA}_1 \}$  et  $\{ \text{OA}_2 \}$  représentent chacun un groupe éthylèneoxy, propylèneoxy ou 2-propylèneoxy;

30 N est un substituant renfermant de l'azote et choisi dans le groupe comprenant les amines, les diméthylamines, les méthylamines, les hydroxyéthylamines, les cyanoéthylamines, la morpholine, l'imidazole et les uréides;

n est un nombre entier de 1 à 4;

35 p est un nombre entier qui indique le nombre de motifs  $\{ \text{OA}_1 \}$  dans chacun des n groupes, ayant une valeur moyenne par composé de désémulsionnement de 0 à environ 25;

et

i est un suffixe permettant de faire la distinction entre les p groupes individuels dans chacun des n groupes.

5 12 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on ajoute de l'eau fraîche au mélange de l'émulsion et de l'agent de désémulsionnement.

10 13 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que  $R_1$  représente le groupe 1,1,1-triméthylène-méthane,  $\{OA_1\}$  et  $\{OA_2\}$  représentent chacun un radical 2-propylèneoxy, N est un substituant contenant de l'azote et qui est une amine, n est égal à 3, le nombre moyen de groupes  $\{OA_1\}$  dans le composé de désémulsionnement est d'environ 0,75 à 2,5 et le poids moléculaire moyen du composé de désémulsionnement est d'environ 200 à 400.

15 14 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que  $R_1$  représente le radical 1,2-propényle,  $\{OA_1\}$  et  $\{OA_2\}$  représentent chacun le radical 2-propylèneoxy, N est une amine secondaire, n est 2, le nombre moyen de groupes  $\{OA_1\}$  dans le composé de désémulsionnement est d'environ 0,8 à 16 et le poids moléculaire moyen du composé de désémulsionnement est d'environ 230 à 2000.

20 15 - Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce qu'on utilise le composé de désémulsionnement à raison d'environ 10 à 5000 ppm par rapport à la quantité de l'émulsion.

16 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on applique un champ électrostatique au mélange de l'émulsion et de l'agent de désémulsionnement.

30 17 - Procédé selon la revendication 11 ou 16, caractérisé en ce qu'on applique de la chaleur au mélange de l'émulsion et de l'agent de désémulsionnement.

Fig. 1

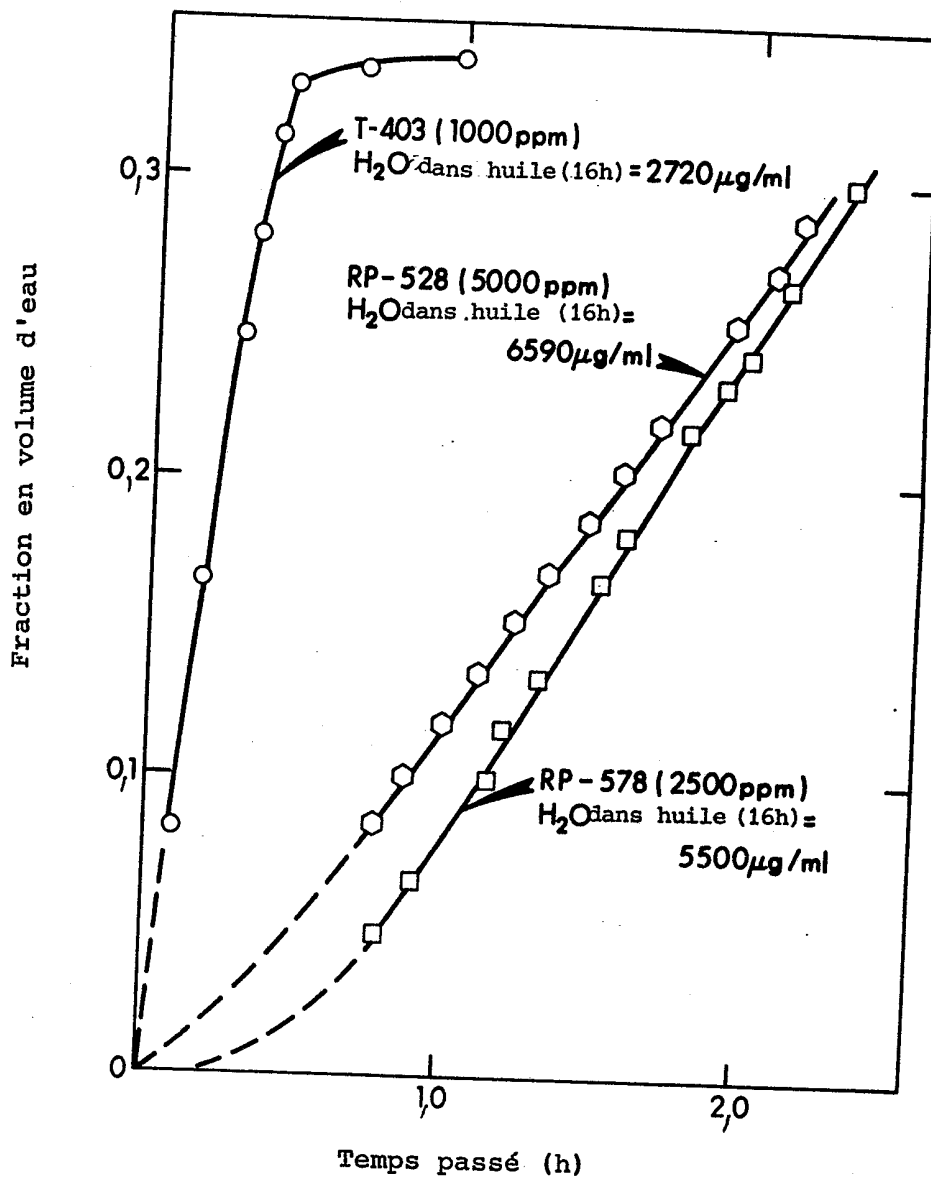


Fig. 2

