

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 137 915**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **22 07191**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 G 8/12 (2022.01), C 08 G 8/28, C 10 L 1/00, 10/14**

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 **Date de dépôt** : 13.07.22.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 19.01.24 Bulletin 24/03.

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

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

Demande(s) d'extension :

⑦1 **Demandeur(s)** : TotalEnergies OneTech SAS — FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : TORT FREDERIC et FRETARD David.

⑦3 **Titulaire(s)** : TotalEnergies OneTech SAS.

⑦4 **Mandataire(s)** : Casalunga.

⑤4 **COMPOSITION D'ADDITIFS ET SON UTILISATION POUR AMELIORER LA POMPABILITE DES MELANGES D'EAU ET DE PETROLE BRUT.**

⑤7 La présente invention a pour objet une composition d'additifs comprenant:(1) au moins un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle greffé par au moins un groupement (méth)acrylate d'alkyle dont la chaîne alkyle est saturée et contient de 12 à 30 atomes de carbone ; (2) au moins une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée susceptible d'être obtenues par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, et au moins un composé hydrocarboné ayant de 1 à 30 atomes de carbone et comprenant au moins un groupement alkylpolyamine ;(3) au moins une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde alcoylée ; et ;(4) au moins un solvant organique

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une telle composition d'additifs pour abaisser la viscosité d'un mélange d'huile minérale brute et d'eau et/ou pour améliorer la pompabilité d'un tel mélange.

FR 3 137 915 - A1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION D'ADDITIFS ET SON UTILISATION POUR AMELIORER LA POMPABILITE DES MELANGES D'EAU ET DE PETROLE BRUT

[0001] ***Domaine technique***

La présente invention concerne une composition d'additifs comprenant au moins un premier composé choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) greffés par au moins un (méth)acrylate d'alkyle, au moins un second composé choisi parmi les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées par une alkylpolyamine, au moins un troisième composé choisi parmi les résines alkylphénol-aldéhyde alcoylées et au moins un solvant organique.

[0002] L'invention concerne également l'utilisation de cette composition pour contrôler la viscosité d'un mélange d'eau et de pétrole brut et pour en améliorer la pompabilité et le transport.

[0003] L'invention concerne en outre un procédé d'extraction d'un mélange comprenant du pétrole brut et de l'eau, comprenant une étape d'introduction dans ledit mélange de la composition d'additifs et une étape de pompage du mélange comprenant ladite composition.

[0004] L'invention concerne enfin une composition de pétrole brut comprenant de l'eau et une composition d'additifs telle que décrite ci-après.

[0005] ***Etat de la technique antérieure***

Les formations souterraines de pétrole brut, également couramment dénommé « huile minérale brute » ou « huile brute » ou « pétrole brut » présentent des températures relativement élevées. Au cours de son extraction de la formation souterraine vers la surface, l'huile brute se refroidit. Son refroidissement varie en fonction de la température de production et des conditions de stockage ou de transport.

[0006] L'huile brute extraite comprend principalement deux classes de produits : les maltènes et les asphaltènes. Les maltènes ont pour principaux constituants des résines et des cires. Ces dites cires sont constituées de paraffines (des composés hydrocarbonés saturés) et d'aromatiques. Les paraffines sont constituées d'alcanes linéaires ou ramifiés et peuvent être liquides, huileuses ou solides.

[0007] Selon leur origine, les huiles brutes ont différentes proportions de cires, qui sont essentiellement constituées de n-paraffines à longue chaîne. Selon le type de pétrole brut, la proportion de ces paraffines peut typiquement être de 1 à 30% en poids du pétrole brut.

[0008] De manière connue en soi, lors de l'extraction d'une l'huile brute d'un puits l'huile

brute extraite se refroidit. Il en résulte que les paraffines cristallisent, typiquement sous forme de plaquettes ou d'agrégats de plaquettes et que la viscosité (tant dynamique que cinématique) de l'huile augmente. Les cristaux de n-paraffines en forme de plaquettes peuvent former un réseau tridimensionnel qui renferme la partie restante liquide du pétrole brut, de telle sorte que ce dernier cesse de couler, même si la partie prédominante est encore liquide. Les paraffines cristallisées, et donc l'huile brute très visqueuse, peuvent bloquer les filtres, les pompes, les canalisations/pipelines, boucher les puits, et autres installations ou être déposées dans des réservoirs, impliquant ainsi un haut niveau de nettoyage. La cristallisation de ces paraffines et donc l'augmentation de la viscosité peuvent survenir dans les puits de production de pétrole et dans les installations de pompage. Ces paraffines cristallisées nuisent considérablement à la fluidité de l'huile, elles augmentent sa viscosité et rendent les opérations de pompage et de transport de celle-ci plus difficiles, et plus onéreuses notamment car elles nécessitent plus d'énergie.

- [0009] Un problème additionnel se pose lorsque l'huile brute extraite est mélangée à de l'eau. C'est le cas par exemple d'un puits en production, dans lequel la quantité d'eau présente augmente progressivement au fil du temps. L'eau provient de sources naturelles présentes dans le sol ou correspond à de l'eau réinjectée dans le puits pour maintenir un niveau de pression suffisant.
- [0010] C'est également le cas des puits sous-marins. Dans le cas de l'exploitation d'un puits sous-marin, le pétrole brut est extrait sous forme d'un mélange, typiquement d'une émulsion, d'huile brute et d'eau plus ou moins salée avec une difficulté supplémentaire induite par les basses températures rencontrées dans les fonds sous-marins (de l'ordre de 4°C) : ainsi, le mélange d'eau et d'huile brute est fortement refroidi ce qui favorise l'augmentation de sa viscosité.
- [0011] La présence d'eau dans l'huile brute augmente de manière importante la viscosité du mélange extrait, et complique encore plus les opérations de pompage et de transport. L'énergie consommée lors de ces opérations est largement majorée par la présence d'eau dans l'huile brute extraite. Ce phénomène entraîne également une perte de productivité importante, une augmentation substantielle des coûts de production et une diminution de la durée de vie du puits.
- [0012] De manière connue en soi, il est classique d'ajouter aux huiles brutes des additifs visant à réduire les phénomènes de cristallisation des paraffines à basse température, notamment des additifs modificateurs de la cristallisation permettant de modifier la morphologie et la taille des cristaux de paraffines et/ou de limiter les phénomènes d'agglomération des cristaux de paraffines.
- [0013] Des additifs connus sont par exemple des résines alkylphénol-aldéhyde modifiées, obtenues par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde

avec au moins un aldéhyde et au moins un composé hydrocarboné ayant au moins un groupement alkylamine, dans des compositions de carburant comme additifs anti-sédimentation WASA (de l'anglais « wax anti settling agents ») (WO2012085865), pour la tenue aux basses températures (WO2013189868).

- [0014] Cependant, les additifs connus ne sont pas suffisamment efficaces dans le cas de l'extraction d'un mélange d'eau et d'huile brute. Comme exposé ci-avant, la présence d'eau accroît de manière importante les phénomènes d'augmentation de la viscosité du mélange lors de son refroidissement, de telle sorte que les composés classiquement utilisés pour contrôler la formation et la croissance de cristaux de paraffines ne sont pas suffisamment efficaces.
- [0015] Pour y remédier, les solutions connues consistent soit à chauffer le mélange d'huile brute et d'eau de manière à abaisser sa viscosité, soit à augmenter les teneurs en additifs.
- [0016] Toutefois, l'augmentation des teneurs en additifs non seulement est coûteuse mais en outre ne permet pas toujours d'abaisser suffisamment la viscosité du mélange. En outre, il n'est pas toujours possible de chauffer le mélange lors de son extraction, notamment dans le cas d'un puits sous-marin. Un tel chauffage s'avère, en pratique, compliqué à mettre en œuvre et coûteux en énergie.
- [0017] La Demanderesse a maintenant découvert une composition particulière d'additifs, qui permet d'abaisser de manière très efficace, et synergique, la viscosité des mélanges de pétroles bruts et d'eau, et de faciliter ainsi les opérations de pompage et de transport de ces mélanges.
- [0018] Cette composition s'est avérée particulièrement efficace lors de l'exploitation de réserves de pétrole sous-marines.
- [0019] **Résumé de l'invention**
- La présente invention a pour objet une composition d'additifs comprenant :
- (1) au moins un premier composé choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle greffés par au moins un groupement (méth)acrylate d'alkyle dont la chaîne alkyle est saturée et contient de 12 à 30 atomes de carbone ;
 - (2) au moins un second composé choisi parmi les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées ; lesdites résines alkylphénol-aldéhyde modifiées étant susceptibles d'être obtenues par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde avec
 - au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, et
 - au moins un composé hydrocarboné ayant de 1 à 30 atomes de carbone et comprenant au moins un groupement alkylpolyamine ;
 ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde étant elle-même susceptible d'être obtenue par condensation :

- d'au moins un alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, avec
 - au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone ;
- (3) au moins un troisième composé choisi parmi les résines de condensation alkylphénol-aldéhyde alcoxylées ; et ;
- (4) au moins un solvant organique.

- [0020] La présente invention concerne également une composition comprenant une huile minérale brute, de l'eau et une composition d'additifs telle que définie ci-avant.
- [0021] L'invention a également pour objet l'utilisation de la composition d'additifs pour abaisser la viscosité dynamique et/ou cinématique d'un mélange d'eau et d'huile minérale brute, notamment (mais non limitativement) à basse température.
- [0022] L'utilisation selon l'invention vise également à améliorer la pompabilité des mélanges d'eau et d'huile minérale brute et à en faciliter le transport.
- [0023] L'invention concerne enfin un procédé d'extraction d'un mélange d'huile minérale brute et d'eau, comprenant l'injection dans ledit mélange au cours de son pompage de la composition d'additifs telle que définie ci-avant.
- [0024] Selon un mode de réalisation préféré, l'huile minérale brute est extraite d'un puits sous-marin.
- [0025] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.
- [0026] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions : « compris entre... et... », « compris dans la gamme allant de ... à... », et « allant de ... à ... ».
- [0027] Par ailleurs, les expressions « au moins un » et « au moins » utilisées dans la présente description sont respectivement équivalentes aux expressions « un ou plusieurs » et « supérieur ou égal ».
- [0028] Enfin, de manière connue en soi, on désigne par composé en C_N un composé contenant dans sa structure chimique N atomes de carbone.

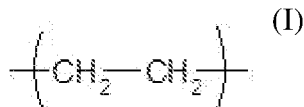
Description détaillée de l'invention

- [0029] Le copolymère greffé (1)
 La composition selon l'invention comprend un premier composé (1) choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle greffés par au moins un (méth)acrylate d'alkyle dont la chaîne alkyle est saturée et contient de 12 à 30 atomes de carbone.
- [0030] En d'autres termes, le copolymère comprend une chaîne principale ou squelette de base constitué d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle sur lequel sont greffés au moins un (méth)acrylate d'alkyle dont la chaîne alkyle est saturée et contient de 12 à 30 atomes de carbone.

[0031] Le squelette d'éthylène et d'acétate de vinyle

Le composé (1) comprend une chaîne principale ou squelette de base constitué d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle.

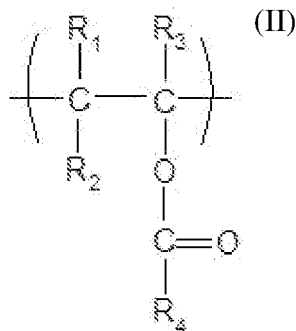
[0032] Un tel copolymère comprend donc un motif répétitif de formule (I) suivante :



Ce motif est issu du monomère éthylène.

[0033] De préférence, le motif de formule (I) représente de 71 à 94% en moles par rapport au nombre de moles total de motifs du copolymère greffé (1), plus préférentiellement de 78 à 88% en moles, plus préférentiellement encore de 80 à 88% en moles, et mieux encore de 82 à 87% en moles.

[0034] Le copolymère comprend également un ou plusieurs motif(s) répétitif(s) d'acétate de vinyle répondant à la formule (II) suivante :

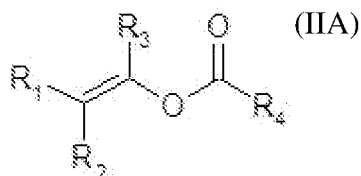


dans laquelle

R₁, R₂, et R₃ représentent un atome d'hydrogène, et R₄ représente un groupe méthyle (CH₃).

[0035] Le ou les motifs de formule (II) représente(nt) de préférence de 5 à 25% en moles, par rapport au nombre de moles total de motifs du copolymère greffé (1), plus préférentiellement de 10% à 15% en moles.

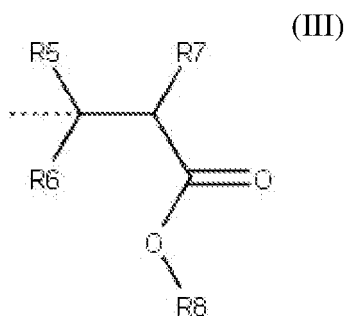
[0036] Les motifs de formule (II) sont issus de monomères de l'ester d'acide carboxylique en C2 et d'alcools vinyliques, c'est-à-dire l'ester d'acétate de vinyle de formule (IIA) suivante :



dans laquelle R₁, R₂, R₃ et R₄ sont tels que définis ci-avant.

[0037] La répartition des motifs (I) et (II) dans le squelette est de préférence de type statistique.

- [0038] De préférence, le squelette des copolymères (1) employés dans la présente invention contient uniquement des motifs de formule (I) et des motifs de formule (II).
- [0039] De tels squelettes d'éthylène et d'acétate de vinyle peuvent être préparés selon des procédés de polymérisation connus en soi. Les différentes techniques et conditions de polymérisation sont largement décrites dans la littérature et relèvent des connaissances générales de l'homme de l'art.
- [0040] Ils peuvent notamment être synthétisés par polymérisation radicalaire classique comme décrit dans le document US3627838 : on procède généralement par mélange des différents monomères dans un solvant approprié, comme le benzène, et la copolymérisation est amorcée au moyen d'un agent amorceur de polymérisation radicalaire, comme un peroxyde tel que l'hydroperoxyde de tert-butyle. Les conditions de polymérisation sont connues de l'homme du métier. La température de réaction peut se situer de 150 à 280°C, et la réaction peut être effectuée à haute pression (1500 à 2000 bars).
- [0041] Dans le cas où le squelette est préparé par polymérisation radicalaire classique, il peut être nécessaire de procéder après la polymérisation proprement dite à une purification par toute technique de séparation appropriée (notamment par chromatographie) de manière à isoler un copolymère ayant les caractéristiques requises en termes de masse molaire et de dispersité.
- [0042] Selon un mode de réalisation préféré, le squelette d'éthylène et d'acétate de vinyle est préparé en utilisant les techniques polymérisations radicalaires contrôlées (PRC). Les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, connues en soi, présentent l'avantage de pouvoir conduire directement à des copolymères ayant les caractéristiques de masse molaire et de dispersité requises, de telle sorte qu'une purification séparative peut, selon les conditions utilisées, ne pas être nécessaire.
- [0043] Parmi ces techniques, on peut citer notamment les polymérisations gouvernées par terminaison réversible ou par transfert réversible (ou transfert dégénératif, en anglais « degenerative transfer »). Parmi ces techniques PRC, celles contrôlées par transfert dégénératif sont préférées et parmi celles-ci la polymérisation radicalaire par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT en anglais « Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer ») est encore plus préférée.
- [0044] Les greffons (méth)acrylate d'alkyle
Le squelette de base constitué d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle tel que décrit ci-avant est greffé par au moins un (méth)acrylate d'alkyle dont la chaîne alkyle est saturée et contient de 12 à 30 atomes de carbone.
- [0045] Un tel greffon répond typiquement à la formule (III) suivante :



dans laquelle

R_5 , R_6 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_4 ; R_7 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et R_8 représente une chaîne alkyle saturée en C_{12} à C_{30} .

[0046] Dans un mode de réalisation préféré, le ou les greffon(s) (méth)acrylate d'alkyle ont une chaîne alkyle saturée et comprenant de 14 à 26 atomes de carbone, et de préférence de 18 à 22 atomes de carbone

[0047] Selon un mode de réalisation préféré, R_5 , R_6 , et R_7 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle. De manière particulièrement préférée, R_5 , R_6 et R_7 représentent tous un atome d'hydrogène; ou R_5 , R_6 représentent un atome d'hydrogène et R_7 représente un groupe méthyle.

[0048] Selon un mode de réalisation également préféré, R_8 représente une chaîne alkyle saturée linéaire. Plus préférentiellement, R_8 est choisi parmi les groupes $n-C_{18}H_{37}$, $n-C_{19}H_{39}$, $n-C_{20}H_{41}$, $n-C_{21}H_{43}$, et $n-C_{22}H_{45}$.

[0049] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré :

- R_5 , R_6 , et R_7 représentent tous un atome d'hydrogène, et
- R_8 est choisi parmi les groupes $n-C_{18}H_{37}$, $n-C_{19}H_{39}$, $n-C_{20}H_{41}$, $n-C_{21}H_{43}$, et $n-C_{22}H_{45}$.

[0050] De manière très préférée, R_8 est choisi parmi un mélange des groupes $n-C_{18}H_{37}$, $n-C_{20}H_{41}$, et $n-C_{22}H_{45}$, c'est-à-dire que le (méth)acrylate d'alkyle est l'acrylate de béhényle.

[0051] Le greffage par la fonction (méth)acrylate d'alkyle sur le squelette d'éthylène et d'acétate de vinyle peut être réalisé par tout procédé de greffage connu en soi, tels que le greffage par voie radicalaire classique ou voie radicalaire contrôlée, ou par ATRP (polymérisation par transfert d'atome).

[0052] Les différentes techniques et conditions de greffage sont largement décrites dans la littérature et relèvent des connaissances générales de l'homme de l'art.

[0053] Le greffage par voie radicalaire est particulièrement préféré. Le greffage s'effectue au niveau de l'acétate de vinyle : soit sur le groupe méthyle de l'acétate, soit sur les carbones tertiaires du squelette du copolymère, en fonction de la nature de l'agent amorceur de polymérisation.

[0054] Si l'agent amorceur est le peroxyde de benzoyle, le greffage est plutôt initié sur le groupe méthyle de l'acétate.

- [0055] Si l'agent amorceur est le peroxyde de dicumyle, le greffage est plutôt initié sur les carbones tertiaires du squelette du copolymère, ou le groupe méthyle de l'acétate.
- [0056] Le ou les greffons de formule (III) représente(nt) de préférence de 1 à 4% en moles, par rapport au nombre de moles total de motifs du copolymère greffé (1), plus préférentiellement de 1,5 à 3% en moles.
- [0057] La masse molaire en nombre M_n des copolymères greffés (1) selon l'invention, mesurée par GPC, est de préférence comprise dans la gamme allant de 5000 à 50.000 $g \cdot mol^{-1}$, de préférence de 10.000 à 40.000 $g \cdot mol^{-1}$, mieux de 12.000 à 32.000 $g \cdot mol^{-1}$.
- [0058] La masse molaire en poids M_w des copolymères greffés (1) selon l'invention, mesurée par GPC, est de préférence comprise dans la gamme allant de 23.500 à 230.000 $g \cdot mol^{-1}$, de préférence de 46.500 à 190.000 $g \cdot mol^{-1}$, mieux de 55.000 à 150.000 $g \cdot mol^{-1}$.
- [0059] De préférence, la teneur totale du ou des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle greffés est comprise dans la gamme allant de 1 à 15% en masse, de préférence de 2 à 10% en masse, et plus préférentiellement de 2,5 à 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition d'additifs.
- [0060] La résine alkylphénol-aldéhyde modifiée (2)
 La ou les résine(s) alkylphénol-aldéhyde modifiée(s) employées dans la présente invention est(sont) susceptible(s) d'être obtenue(s) par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde avec
- au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, et
 - au moins un composé hydrocarboné ayant de 1 à 30 atomes de carbone et comprenant au moins un groupement alkylpolyamine.
- Ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde est elle-même susceptible d'être obtenue par condensation :
- d'au moins un alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, avec
 - au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone.
- [0061] Selon un mode de réalisation préféré, la ou les résine(s) alkylphénol-aldéhyde modifiée(s) est(sont) susceptible(s) d'être obtenue(s) par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde avec
- au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et
 - au moins un composé hydrocarboné ayant de 4 à 30 atomes de carbone et comprenant au moins un groupement alkylpolyamine,
- ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde étant elle-même susceptible d'être obtenue par condensation :
- d'au moins un mono-alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 4 à 30 atomes de carbone, avec

- au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 4 atomes de carbone.
- [0062] La résine de condensation alkylphénol-aldéhyde peut être choisie parmi toute résine de ce type déjà connue et notamment, celles décrites dans les documents EP857776 et EP1584673.
- [0063] La résine alkylphénol-aldéhyde modifiée selon l'invention est avantageusement susceptible d'être obtenue à partir d'au moins un alkylphénol substitué en para. On utilise, de préférence, le para-nonylphénol.
- [0064] Selon un mode de réalisation préféré, le nombre moyen de noyaux phénoliques par molécule de résine nonylphénol-aldéhyde est compris entre 6 et 25, de préférence compris entre 8 et 17, et encore plus préférentiellement compris entre 9 et 16.
- [0065] Le nombre de noyaux phénoliques peut être déterminé par résonance magnétique nucléaire (RMN) ou chromatographie à perméation de gel (GPC).
- [0066] Avantageusement, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est obtenue à partir du même aldéhyde ou de la même cétone que ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde.
- [0067] Selon un mode de réalisation préféré, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins un aldéhyde et/ou d'au moins une cétone choisis parmi le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le 2-éthyl-hexanal, le benzaldéhyde et/ou l'acétone. De préférence, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins un aldéhyde, de préférence d'au moins le formaldéhyde (également dénommé méthanal).
- [0068] Selon un mode de réalisation particulier, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins une alkylpolyamine ayant au moins deux groupements choisis parmi les groupements amine primaire et amine secondaire. En particulier, l'alkylpolyamine est avantageusement choisie parmi les polyamines primaires et/ou secondaires substituées par, respectivement, un ou deux groupements alkyles comprenant, de préférence, de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 12 à 22 atomes de carbone.
- [0069] Selon un mode de réalisation préféré, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins une alkylpolyamine ayant au moins deux groupements amine, et de préférence au moins trois groupements amine.
- [0070] Selon un mode de réalisation préféré, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins une alkylpolyamine comprenant une chaîne grasse ayant de 12 à 24 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone.
- [0071] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins une alkylpolyamine ayant au moins deux groupements amine, de préférence au moins trois groupements amine,

et comprenant une chaîne grasse ayant de 12 à 24 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone.

- [0072] Les alkylpolyamines commerciales ne sont en général pas des composés purs mais des mélanges. Parmi les alkylpolyamines commercialisées qui conviennent, on peut notamment citer les alkylpolyamines à chaîne grasse commercialisées sous les dénominations Trinoram®, Duomeen®, Dinoram®, Triameen®, Armeen®, Polyram®, Lilamin® et Cemulcat®.
- [0073] On peut citer à titre d'exemple préféré, la Trinoram®S qui est une dipropylène-triamine de suif, connue également sous la dénomination N-(Tallowalkyl)dipropylènetriamine (CAS 61791-57-9).
- [0074] De préférence, la teneur totale de la ou des résine(s) alkylphénol-aldéhyde modifiée(s) est comprise dans la gamme allant de 0,2 à 5% en masse, de préférence de 0,5 à 3% en masse, et plus préférentiellement de 0,5 à 1,5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition d'additifs.
- [0075] La résine de condensation alkylphénol-aldéhyde alcoylée (3)
Ladite résine est constituée d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde sur laquelle sont greffés des groupements (poly)alcoxy.
- [0076] La résine de condensation alkylphénol-aldéhyde est avantageusement obtenue par condensation :
- d'au moins un alkylphénol dont le groupement alkyle, linéaire ou ramifié, contient de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone, et plus préférentiellement encore de 9 à 12 atomes de carbone avec
 - au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone.
- [0077] Le ou les alkylphénols sont avantageusement substitués en para.
- [0078] La résine est de préférence obtenue à partir d'au moins un aldéhyde et/ou d'au moins une cétone choisis parmi le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le 2-éthyl-hexanal, le benzaldéhyde et/ou l'acétone. De préférence, la résine alkylphénol-aldéhyde est obtenue à partir d'au moins un aldéhyde, de préférence d'au moins le formaldéhyde (également dénommé méthanal).
- [0079] Selon un mode de réalisation préféré, ladite résine est obtenue par condensation du formaldéhyde avec au moins un alkylphénol dont le groupement alkyle contient de 4 à 18 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 9 à 12 atomes de carbone.
- [0080] Selon un mode de réalisation préféré, le nombre moyen de noyaux phénoliques par molécule de résine nonylphénol-aldéhyde est compris entre 5 et 15.
- [0081] Le nombre de noyaux phénoliques peut être déterminé par résonance magnétique nucléaire (RMN) ou chromatographie à perméation de gel (GPC).
- [0082] Ladite résine est alcoylée, c'est-à-dire qu'elle est greffée par des groupements

(poly)alcoxy sur ses fonctions phénol.

[0083] De préférence, ladite résine est polyéthoxylée et/ou polypropoxylée, et plus préférentiellement polyéthoxylée.

[0084] Le pourcentage molaire moyen de groupes alcoxy par mole de résine alcoylée est de préférence compris dans la gamme allant de 75% à 95%. De préférence, le pourcentage molaire moyen de groupes éthoxy par mole de résine polyéthoxylée est compris dans la gamme allant de 75% à 95%.

[0085] La masse molaire en poids M_w de la résine de condensation alkylphénol-aldéhyde alcoylée selon l'invention, mesurée par GPC, est de préférence comprise dans la gamme allant de 1.000 à 50.000 $g.mol^{-1}$, de préférence de 2.000 à 10.000 $g.mol^{-1}$ et plus préférentiellement de 3.000 à 6.000 $g.mol^{-1}$.

[0086] De préférence, la teneur totale de la ou des résine(s) alkylphénol alcoylée(s) est comprise dans la gamme allant de 1 à 20% en masse, de préférence de 2 à 15% en masse, et plus préférentiellement de 3 à 10% en masse, par rapport à la masse totale de la composition d'additifs.

[0087] Le solvant (4)

La composition d'additifs selon l'invention comprend en outre au moins un solvant organique.

[0088] À titre d'exemple, le solvant organique est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques et/ou aromatiques, et/ou choisi parmi les mélanges d'hydrocarbures, par exemple les fractions d'essence, de diesel, de kérosène, le décane, le pentadécane, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, les polyéthers.

[0089] De préférence, le solvant est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques et plus préférentiellement parmi les xylènes et les mélanges de solvants aromatiques comprenant des composés aromatiques ayant 9 et/ou 10 atomes de carbone.

[0090] À titre d'exemples non limitatifs de solvants aromatiques les produits commerciaux suivants peuvent être utilisés : Solvarex 10®, Solvarex 10 LN®, Solvent Naphta®, Shellsol AB®, Shellsol D®, Solvesso 150®, Solvesso 150 ND®.

[0091] La teneur du ou des solvants organiques est avantageusement d'au moins 30% en masse, de préférence au moins 40% en masse, par rapport à la masse totale de la composition d'additifs. De préférence, cette teneur est comprise dans la gamme allant de 40 à 95% en masse, de préférence de 50 à 90% en masse, plus préférentiellement de 60 à 85% en masse, par rapport à la masse totale de la composition d'additifs.

[0092] La composition d'additifs

La composition selon l'invention est telle que le ratio massique de la quantité du premier composé (1) sur la quantité du second composé (2) est avantageusement compris dans la gamme allant de 2 à 10, de préférence de 2 à 5, plus préférentiellement de 2,5 à 4.

[0093] Autres additifs de la composition

- La composition d'additifs peut également comprendre un ou plusieurs additif(s) additionnel(s), différent(s) des composés (1), (2) et (3) décrits ci-avant.
- [0094] Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend en outre au moins un copolymère à blocs oxyde d'éthylène (EO) et oxyde de propylène (PO).
- [0095] Le ratio molaire moyen entre le nombre de groupes EO et le nombre de groupes PO dans le copolymère à blocs peut typiquement se situer dans la gamme allant de 40 :60 à 60 :40.
- [0096] La masse molaire en poids Mw des copolymères à blocs EO/PO utiles dans l'invention, mesurée par GPC, est de préférence comprise dans la gamme allant de 6.000 à 26.000 g.mol⁻¹.
- [0097] De préférence, la teneur totale du ou des copolymères à blocs oxyde d'éthylène et oxyde de propylène est comprise dans la gamme allant de 0,5 à 10% en masse, de préférence de 1 à 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition d'additifs.
- [0098] Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend en outre au moins une polyéthylène-imine polyoxyalkylénée, et de préférence au moins une polyéthylène-imine polyoxyéthylénée.
- [0099] De préférence, la teneur totale de la ou des polyéthylène-imine polyoxyéthylénée(s) est comprise dans la gamme allant de 0,5 à 10% en masse, de préférence de 1 à 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition d'additifs.
- [0100] Des additifs additionnels susceptibles d'être également incorporés dans la composition sont, de manière non limitative : les dispersants, les inhibiteurs de corrosion, les biocides, les désémulsifiants ou agents anti-mousses , les inhibiteurs de dépôts de paraffines ; les abaisseurs de point d'écoulement, les additifs anti-sédimentation des paraffines ; les piègeurs d'H₂S , les inhibiteurs de dépôts organiques tels que les acides naphthéniques, les inhibiteurs de dépôts minéraux, les marqueurs, les stabilisateurs thermiques, les émulsifiants, les agents réducteurs de frottements, les surfactants, et leurs mélanges.
- [0101] Parmi les autres additifs additionnels, on peut citer plus particulièrement :
- a) les additifs anti-mousse, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, et les amides d'acides gras issus d'huiles végétales ou animales ;
 - b) les additifs dispersants et/ou anti-corrosion, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les aminés, les succinimides, les alkénylsuccinimides, les polyalkylamines, les polyalkyles polyamines, les polyétheramines; les imidazolines; les sels d'ammonium quaternaire dérivés des composés sus-cités ; les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, notamment le monooléate de glycérol, et les

dérivés d'acides carboxyliques mono- et polycycliques ;

c) les additifs modificateurs de la cristallisation, les additifs inhibiteurs de dépôts de paraffines, les additifs abaisseurs du point d'écoulement ; les modificateurs de la rhéologie à basse température tels que les copolymères éthylène/vinyl propionate (EVP), les terpolymères éthylène/ acétate de vinyle/ versatate de vinyle (EA/AA/EOVA) ; les terpolymères éthylène/ acétate de vinyle/ acrylate d'alkyle ; les polyacrylates ; les terpolymères acrylates/acétate de vinyle/anhydride maléique ; les copolymères anhydride maléique/alkyl(méth)acrylate amidifiés susceptibles d'être obtenus par réaction d'un copolymère anhydride maléique/alkyl(méth)acrylate et d'une alkylamines ou polyalkylamine ayant une chaîne hydrocarbonée de 4 et 30 atomes de carbone, de préférence, de 12 à 24 atomes de carbone ; les copolymères d'alpha-oléfine/anhydride maléique amidifiés susceptibles d'être obtenus par réaction d'un copolymère d'alpha-oléfine/anhydride maléique et d'une alkylamine ou polyalkylamine, l'alpha-oléfine pouvant être choisi parmi les alpha-oléfine en C10-C50, de préférence, en C16-C20 et l'alkylamine ou la polyalkylamine ayant, avantageusement, une chaîne hydrocarbonée de 4 et 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone. A titre d'exemples de terpolymères, on peut citer ceux qui sont décrits dans EP01692196, WO2009106743, WO2009106744, US4758365 et US4178951,

d) les neutralisateurs d'acidité.

[0102] Selon un mode de réalisation préféré, la composition d'additifs comprend un agent dispersant. À titre d'exemple, le dispersant est choisi parmi les surfactants, les sulfonates, les acides sulfoniques (de naphthalène, de dodécylbenzène...) ...

[0103] La composition de pétrole brut

Cette composition comprend au moins une huile minérale brute (ou pétrole brut), de l'eau et une composition d'additifs telle que décrite ci-avant.

[0104] L'huile minérale brute est issue d'une réserve naturelle ou formation rocheuse, de préférence sous-terrain sous sous-marine, et plus préférentiellement sous-marine. Elle est extraite via un puits ou « puits de forage », qui correspond à un trou ou puits pénétrant dans la formation rocheuse renfermant l'huile.

[0105] La ou les huiles minérales brutes peuvent être seules ou en mélange avec d'autres composants, comme par exemple du gaz, ou d'autres additifs utilisés lors des forages (anti-calcaire...).

[0106] Cette composition comprend de l'eau, laquelle peut contenir des sels notamment de chlorure de sodium (saumure).

[0107] La teneur en eau de la composition est typiquement comprise dans la gamme allant de 1 à 80 % en masse, de préférence de 5 à 60% en masse, et mieux encore de 8 à 50% en masse.

- [0108] De préférence, la teneur de la composition d'additifs est comprise dans la gamme allant de 20 à 1500 ppm en masse, de préférence de 50 à 1000 ppm, plus préférentiellement de 75 à 500 ppm, et mieux encore de 100 à 300 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition de pétrole brut et d'eau.
- [0109] Les utilisations
L'invention a également pour objet l'utilisation de la composition d'additifs décrite ci-avant pour abaisser la viscosité dynamique et/ou cinématique d'un mélange d'eau et d'huile minérale brute, de préférence à température inférieure ou égale à 30°C, plus préférentiellement inférieure ou égale 25°C, plus préférentiellement inférieure ou égale 20°C, plus préférentiellement inférieure ou égale 15°C, plus préférentiellement inférieure ou égale 10°C, plus préférentiellement inférieure ou égale 5°C, plus préférentiellement encore inférieure ou égale 0°C.
- [0110] De manière connue en soi, la viscosité dynamique caractérise la résistance à l'écoulement laminaire d'un fluide incompressible.
- [0111] La mesure de la viscosité s'effectue avec un rhéomètre par exemple de type Anton Paar MCR 302, géométrie cylindres coaxiaux 27mm, pilotage CSR (de l'anglais « controlled shear rate »): on détermine les courbes d'écoulement et on obtient la viscosité. Cette méthode de détermination est bien connue de l'homme du métier.
- [0112] Un autre objet de l'invention est l'utilisation de la composition d'additifs pour améliorer la pompabilité des mélanges d'eau et d'huile minérale brute.
- [0113] La composition d'additifs selon l'invention est également utilisée pour abaisser le point d'écoulement d'un mélange d'huile minérale brute et d'eau. Le point d'écoulement est la température minimale à laquelle une substance (pétrole brut) s'écoule encore. Il est mesuré selon la norme ASTM D5853.
- [0114] La composition d'additifs selon l'invention est également utilisée pour diminuer la contrainte de cisaillement, le seuil d'écoulement et/ou la viscosité (cinématique et/ou dynamique) lors de l'écoulement du mélange, de préférence à température inférieure ou égale à 85°C, plus préférentiellement inférieure ou égale 75°C, plus préférentiellement encore inférieure ou égale 65°C, mieux inférieure ou égale 55°C, plus préférentiellement inférieure ou égale 45°C, plus préférentiellement inférieure ou égale 35°C, plus préférentiellement inférieure ou égale 25°C, plus préférentiellement inférieure ou égale 10°C, plus préférentiellement inférieure ou égale 5°C, plus préférentiellement encore inférieure ou égale 0°C.
- [0115] La contrainte de cisaillement est le rapport d'une force tangentielle appliquée à une surface sur l'aire de la section tangentielle à la force. La contrainte de cisaillement est mesurée avec un rhéomètre Anton Paar MCR 302, géométrie cylindres coaxiaux 27mm, pilotage CSR. Les courbes d'écoulement permettent de déduire la contrainte de cisaillement.

- [0116] Le mélange d'huile minérale brute et d'eau contient, typiquement, de 1 à 80 % en masse d'eau, de préférence de 5 à 60 % en masse, et mieux encore de 8 à 50 % en masse d'eau, par rapport à la masse dudit mélange.
- [0117] De préférence, la composition d'additifs est utilisée à une teneur comprise dans la gamme allant de 20 à 1500 ppm en masse, de préférence de 50 à 1000 ppm, plus préférentiellement de 75 à 500 ppm, et mieux encore de 100 à 300 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition d'huile minérale brute et d'eau.
- [0118] Le procédé de diminution de la viscosité d'un produit pétrolier liquide
L'invention concerne également un procédé d'extraction d'un mélange d'huile minérale brute et d'eau comprenant une étape de pompage dudit mélange, caractérisé en ce qu'une composition d'additifs telle que décrite ci-dessus est injectée dans ledit mélange.
- [0119] L'injection de la composition d'additifs est faite au cours du pompage du mélange, de préférence en sortie du puits (ou tête de puits).
- [0120] Le débit de composition injectée est de préférence régulé proportionnellement au débit de pompage du mélange de pétrole brut et d'eau, de manière à obtenir la concentration voulue.
- [0121] Selon le procédé de l'invention, la composition d'additifs est injectée dans le mélange à une teneur comprise dans la gamme allant de 20 à 1500 ppm en masse, de préférence de 50 à 1000 ppm, plus préférentiellement de 75 à 500 ppm, et mieux encore de 100 à 300 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition de pétrole brut et d'eau.
- [0122] Selon un mode de réalisation préféré, le mélange d'huile minérale brute et d'eau est extrait d'un puits sous-marin.
- [0123] Les exemples ci-après visent uniquement à illustrer l'invention, et ne sauraient être interprétés comme en limitant la portée.

EXEMPLES

- [0124] Exemple 1 : préparation d'une composition d'additifs selon l'invention
Les exemples mettent en œuvre les additifs suivants :
Comme premier composé (1): un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) greffé, comprenant 5 % en masse d'acétate de vinyle et 74% en masse d'acrylate de béhényle, et dont les masses molaires sont $M_n=24.471$ g/mol, $M_w=118.528$ g/mol (indice de polydispersité $I_p=4,8$). Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en masse (M_w) ont été déterminées sur une chaîne chromatographique d'exclusion stérique par perméation de gel AGILENT PL-GPC50-Plus. Le solvant d'éluion est le tétrahydrofurane et les étalons sont constitués de polystyrènes.
- [0125] Comme second composé (2): une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée dont la

méthode de synthèse est détaillée ci-dessous.

[0126] Comme troisième composé (3) : une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée par polyéthoxylation.

[0127] Protocole de synthèse de la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée 2 :

Dans une première étape, une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde a été préparée par condensation de para-nonylphénol et de formaldéhyde (par exemple selon le mode opératoire décrit dans EP857776). Cette résine présente une viscosité à 50°C comprise entre 1800 et 4800 mPa.s (viscosité mesurée à 50°C à l'aide d'un rhéomètre dynamique avec une vitesse de cisaillement de 10 s⁻¹ sur la résine diluée avec 30% en masse de solvant aromatique (Solvesso 150 ®)).

Dans une seconde étape, la résine alkylphénol-aldéhyde issue de la première étape a été modifiée par réaction de Mannich par ajout de 2 équivalents molaires de formaldéhyde et 2 équivalents molaires de dipropylènetriamine de suif, connue sous la dénomination N-(Tallowalkyl)dipropylènetriamine et commercialisée par exemple sous la dénomination Trinoram S®, par rapport à la résine alkylphénol-aldéhyde issue de la première étape.

[0128] Les caractéristiques de la résine obtenue à l'issue de la seconde étape sont répertoriées dans le tableau 1 ci-dessous :

[0129] [Tableaux1]

Alkylpolyamine utilisée	Matière sèche (1g/ 30 mn/ 200°C)	Viscosité (mPa.s) (*)	N _{Phe} (**)
Trinoram S®	70,10%	4855	14,1

[0130] (*) Viscosité à 50°C : mesurée sur une résine diluée avec 30% massique de solvant Solvesso 150®, vitesse de cisaillement 10 s⁻¹, à l'aide d'un rhéomètre Haake RheoWin®.

(**) Evaluation du nombre moyen de noyaux phénoliques par molécule de résine ou N_{Phe} : mesuré par résonance magnétique nucléaire du proton.

[0131] Une composition d'additifs C selon l'invention a été préparée, à partir des composants suivants, dont les teneurs sont indiquées en pourcentage en masse de matière active, par rapport à la masse totale de la composition C :

- copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle greffé (1): 2,8% en masse ;
- résine alkylphénol-aldéhyde modifiée (2): 0,95% en masse ;
- résine alkylphénol aldéhyde éthoxylée (3): 4,8% en masse ;
- solvants aromatiques : Qs 100% en masse

[0132] Exemple 2 : mesures de viscosité dynamique

Des mesures de viscosité ont été effectuées sur un pétrole brut seul, puis sur le même pétrole brut additionné d'eau et enfin sur le mélange de pétrole brut, d'eau et de la

composition d'additifs C de l'exemple 1.

[0133] Le pétrole brut employé est un pétrole d'origine brésilienne ayant une densité à 15°C de 0,911 g.cm⁻³, un point d'écoulement (ASTM D5853) de +15°C, une teneur en cires de 9,5% en masse et une teneur en asphaltènes de 2,11% en masse.

[0134] Le pétrole brut ci-avant a été additionné de 10% en masse d'eau, et la viscosité de ce mélange a été mesurée.

[0135] Au mélange de pétrole brut et d'eau ci-avant, 200 ppm en masse de la composition C ont été ajoutés, et la viscosité du mélange a été mesurée.

[0136] Les mesures de viscosité dynamique ont été effectuées à 23°C et à 18°C, au moyen d'un rhéomètre Anton Paar MCR 302, géométrie cylindres coaxiaux 27mm, pilotage CSR à un taux de cisaillement de 38 s⁻¹.

[0137] Les valeurs de viscosité obtenues (exprimées en mPa.s) sont rassemblées dans le tableau 2 ci-dessous.

[0138] [Tableaux2]

	Viscosité à 23°C (mPa.s)	Viscosité à 18°C (mPa.s)
Pétrole brut seul	<u>950</u>	<u>2000</u>
Pétrole brut + 10% d'eau	1500	3150
Invention : pétrole brut + 10% d'eau + 200 ppm C	1150	2450

[0139] Les résultats ci-dessus montrent que la viscosité dynamique du pétrole brut augmente très fortement lorsqu'il est mélangé à de l'eau.

[0140] L'ajout de la composition d'additifs C selon l'invention permet de réduire efficacement la viscosité du mélange d'eau et de pétrole brut, y compris à un faible taux de traitement de 200 ppm.

[0141] Exemple 3 comparatif :

Le pétrole brut employé est un pétrole d'origine brésilienne ayant une densité à 15°C de 0,911 g.cm⁻³, un point d'écoulement (ASTM D5853) de +12°C, et une teneur en cires de 10,2% en masse.

[0142] Le pétrole brut ci-avant a été additionné de 15% en masse d'eau.

[0143] Les trois compositions d'additifs C, C1 et C2, dont la composition est détaillée dans le tableau 3 ci-dessous, ont été comparées. Dans le tableau ci-dessous, les teneurs de chaque composé sont indiquées en pourcentage en masse de matière active, par rapport à la masse totale de la composition.

[0144] [Tableaux3]

Ingrédients	C invention	C1 comparatif	C2 comparatif
copolymère EVA greffé (1)	2,8%	2,8%	-
résine alkylphénol - aldéhyde modifiée (2)	0,95%	0,95%	-
résine alkylphénol aldéhyde éthoxylée (3)	4,8%	-	4,8%
solvants aromatiques	Qs 100%	Qs 100%	Qs 100%

[0145] Au mélange de pétrole brut et d'eau ci-avant, 200 ppm en masse de chacune des compositions C, C1 et C2 ont été ajoutés, et la viscosité du mélange a été mesurée.

[0146] Les mesures de viscosité dynamique ont été effectuées à 23°C et à 18°C, au moyen d'un rhéomètre Anton Paar MCR 302, géométrie cylindres coaxiaux 27mm, pilotage CSR à un taux de cisaillement de 38 s⁻¹.

[0147] Les valeurs de viscosité obtenues (exprimées en mPa.s) sont rassemblées dans le tableau 4 ci-dessous.

[0148] [Tableaux4]

	Viscosité 23°C (mPa.s)	Viscosité 18°C (mPa.s)
Pétrole brut seul	<u>1100</u>	<u>2250</u>
Pétrole brut + 15% d'eau	1500	3000
Invention : pétrole brut + 15% d'eau + 200 ppm C	1300	2800
Comparatif : pétrole brut + 15% d'eau + 200 ppm C1	1634	3250
Comparatif : pétrole brut + 15% d'eau + 200 ppm C2	1550	3150

[0149] Les résultats ci-dessus montrent que la viscosité dynamique du pétrole brut augmente très fortement lorsqu'il est mélangé à de l'eau.

[0150] L'ajout de la composition d'additifs C selon l'invention permet de réduire efficacement la viscosité du mélange d'eau et de pétrole brut, y compris à un faible taux de traitement de 200 ppm. La diminution de viscosité obtenue est de 13,3% à 23°C et

de 6,7% à 18°C.

[0151] Les compositions comparatives C1 et C2, qui contiennent respectivement soit les composés (1) et (2) soit le composé (3) dégradent au contraire la viscosité du mélange d'eau et de pétrole brut. Avec la composition C1, l'augmentation de viscosité est de 8,9% à 23°C et de 8,3% à 18°C. Avec la composition C2, l'augmentation de viscosité est de 3,3% à 23°C et de 5% à 18°C.

[0152] Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 5 ci-dessous.

[0153] [Tableaux5]

	Réduction de viscosité à 23°C	Réduction de viscosité à 18°C
Invention : pétrole brut + 15% d'eau + 200 ppm C	13,3%	6,7%
Comparatif : pétrole brut + 15% d'eau + 200 ppm C1	-8,9%	-8,3%
Comparatif : pétrole brut + 15% d'eau + 200 ppm C2	-3,3%	-5%

[0154] Ces résultats illustrent l'effet synergique inattendu procuré par la composition d'additifs selon l'invention.

Revendications

- [Revendication 1] Composition d'additifs comprenant :
- (1) au moins un premier composé choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle greffés par au moins un groupement (méth)acrylate d'alkyle dont la chaîne alkyle est saturée et contient de 12 à 30 atomes de carbone ;
- (2) au moins un second composé choisi parmi les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées ; lesdites résines alkylphénol-aldéhyde modifiées étant susceptibles d'être obtenues par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde avec
- au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, et
 - au moins un composé hydrocarboné ayant de 1 à 30 atomes de carbone et comprenant au moins un groupement alkylpolyamine ;
- ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde étant elle-même susceptible d'être obtenue par condensation :
- d'au moins un alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, avec
 - au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone ;
- (3) au moins un troisième composé choisi parmi les résines de condensation alkylphénol-aldéhyde alcoxylées ; et ;
- (4) au moins un solvant organique.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle sont greffés par au moins un groupement (méth)acrylate d'alkyle dont la chaîne alkyle est saturée et comprend de 14 à 26 atomes de carbone, et de préférence de 18 à 22 atomes de carbone.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale du ou des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle greffés est comprise dans la gamme allant de 1 à 15% en masse, de préférence de 2 à 10% en masse, et plus préférentiellement de 2,5 à 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition d'additifs.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les résine(s) alkylphénol-aldéhyde modifiée(s) est(sont) susceptible(s) d'être obtenue(s) par réaction de Mannich d'une

résine de condensation alkylphénol-aldéhyde avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 4 atomes de carbone et au moins un composé hydrocarboné ayant de 4 à 30 atomes de carbone et comprenant au moins un groupement alkylpolyamine, ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde étant elle-même susceptible d'être obtenue par condensation :

- d'au moins un mono-alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 4 à 30 atomes de carbone, avec
- au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence choisis parmi le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le 2-éthyl-hexanal, le benzaldéhyde et/ou l'acétone, de préférence le formaldéhyde.

[Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins un alkylphénol substitué en para, de préférence le para-nonylphénol.

[Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins une alkylpolyamine ayant au moins deux groupements amine, de préférence au moins trois groupements amine, et comprenant une chaîne grasse ayant de 12 à 24 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone.

[Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale de la ou des résine(s) alkylphénol-aldéhyde modifiée(s) est comprise dans la gamme allant de 0,2 à 5% en masse, de préférence de 0,5 à 3% en masse, et plus préférentiellement de 0,5 à 1,5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition d'additifs.

[Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine de condensation alkylphénol-aldéhyde (3) est obtenue par condensation :

- d'au moins un alkylphénol dont le groupement alkyle, linéaire ou ramifié, contient de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone, et plus préférentiellement encore de 9 à 12 atomes de carbone avec
- au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence choisis

parmi le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le 2-éthyl-hexanal, le benzaldéhyde et/ou l'acétone, et plus préférentiellement le formaldéhyde.

- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine de condensation alkylphénol-aldéhyde (3) est polyéthoxylée et/ou polypropoxylée, de préférence polyéthoxylée.
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale de la ou des résine(s) alkylphénol alcoxylée(s) est comprise dans la gamme allant de 1 à 20% en masse, de préférence de 2 à 15% en masse, et plus préférentiellement de 3 à 10% en masse, par rapport à la masse totale de la composition d'additifs.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le solvant organique est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques et/ou aromatiques, de préférence parmi les hydrocarbures aromatiques et plus préférentiellement parmi les xylènes et les mélanges de solvants aromatiques comprenant des composés aromatiques ayant 9 et/ou 10 atomes de carbone.
- [Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un copolymère à blocs oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène, à une teneur de préférence comprise dans la gamme allant de 0,5 à 10% en masse, plus préférentiellement de 1 à 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition d'additifs.
- [Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins une polyéthylèneimine polyoxyalkylénée, et de préférence au moins une polyéthylèneimine polyoxyéthylénée, à une teneur de préférence comprise dans la gamme allant de 0,5 à 10% en masse, plus préférentiellement de 1 à 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition d'additifs.
- [Revendication 14] Composition comprenant au moins une huile minérale brute, de l'eau et une composition d'additifs telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13.
- [Revendication 15] Utilisation de la composition d'additifs telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour abaisser la viscosité dynamique et/ou cinématique d'un mélange d'huile minérale brute et d'eau et/ou pour améliorer la pompabilité d'un mélange d'huile minérale brute et d'eau.
- [Revendication 16] Procédé d'extraction d'un mélange d'huile minérale brute et d'eau

comprenant une étape de pompage dudit mélange, caractérisé en ce qu'une composition d'additifs telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13 est injectée dans ledit mélange.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 908595
FR 2207191

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 2022/136801 A1 (TOTALENERGIES ONETECH [FR]) 30 juin 2022 (2022-06-30) * le document en entier * -----	1-16	C08G8/12 C08G8/28 C10L1/00 C10L10/14
A, D	WO 2013/189868 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 27 décembre 2013 (2013-12-27) * le document en entier * -----	1-16	
A	WO 2021/122206 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 24 juin 2021 (2021-06-24) * le document en entier * -----	1-16	
A	WO 2014/173844 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 30 octobre 2014 (2014-10-30) * le document en entier * -----	1-16	
A	WO 2016/162392 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 13 octobre 2016 (2016-10-13) * le document en entier * -----	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C09K C10L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 mars 2023		Nemes, Csaba A.	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2207191 FA 908595**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **20-03-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2022136801 A1	30-06-2022	FR 3118056 A1	24-06-2022
		WO 2022136801 A1	30-06-2022

WO 2013189868 A1	27-12-2013	AR 092016 A1	18-03-2015
		BR 112014032022 A2	27-06-2017
		CA 2874572 A1	27-12-2013
		CN 104508092 A	08-04-2015
		EA 201590046 A1	31-03-2015
		EP 2867348 A1	06-05-2015
		ES 2693569 T3	12-12-2018
		FR 2991992 A1	20-12-2013
		JP 6143855 B2	07-06-2017
		JP 2015520284 A	16-07-2015
		KR 20150023280 A	05-03-2015
		PL 2867348 T3	28-02-2019
		PT 2867348 T	15-11-2018
		TR 201816251 T4	21-11-2018
		US 2015113863 A1	30-04-2015
WO 2013189868 A1	27-12-2013		

WO 2021122206 A1	24-06-2021	BR 112022012044 A2	30-08-2022
		CA 3160607 A1	24-06-2021
		EP 4077582 A1	26-10-2022
		FR 3105251 A1	25-06-2021
		US 2023039745 A1	09-02-2023
		WO 2021122206 A1	24-06-2021

WO 2014173844 A1	30-10-2014	BR 112015026918 A2	25-07-2017
		CN 105143416 A	09-12-2015
		EA 201592043 A1	29-02-2016
		EP 2989185 A1	02-03-2016
		FR 3005061 A1	31-10-2014
		KR 20160025503 A	08-03-2016
		US 2016068776 A1	10-03-2016
		WO 2014173844 A1	30-10-2014

WO 2016162392 A1	13-10-2016	BR 112017021726 A2	10-07-2018
		CA 2981750 A1	13-10-2016
		CN 107592870 A	16-01-2018
		EP 3280783 A1	14-02-2018
		FR 3034778 A1	14-10-2016
		RU 2017135229 A	13-05-2019
		US 2018079976 A1	22-03-2018
		WO 2016162392 A1	13-10-2016

EPO FORM P0465