

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15 décembre 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 25 du 22 juin 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, ELF  
FRANCE et Société Nationale ELF AQUITAINE (Produc-  
tion). — FR.

⑦2 Inventeur(s) : François-Pierre Navarre, Jean Briant et  
Robert Salle.

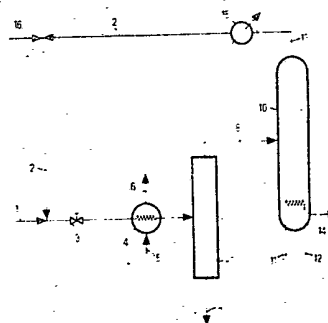
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Institut Français du Pétrole.

⑤4 Procédé de transport, de dessalage et déshydratation d'une huile lourde de pétrole.

⑤7 Transport d'une huile lourde de pétrole sous forme d'é-  
mulsion huile dans l'eau.

Amélioration de la séparation eau-huile par emploi de mé-  
thanol. L'émulsion 1, additionnée de méthanol 2, est réchauffée  
4 puis décantée 7. La phase huileuse est séparée 9, l'eau 14  
est séparée du méthanol 13 et celui-ci peut être recyclé.



L'invention concerne un procédé combiné de transport d'une huile lourde de pétrole et de dessalage et de deshydratation de celle-ci.

Le sel est l'un des éléments qui freinent la valorisation des huiles lourdes.

- 5 Le sel est présent en quantité variable, le plus souvent 100 à 1500 ppm en poids, et sous des formes difficilement extractibles. Il est présent à tous les stades de l'exploitation du pétrole, notamment fond de trou de forage, tête de puits, transport par oléoduc ou par voie maritime. Sa présence sous forme de cristaux ou de sels ionisés dans l'eau est
- 10 cause de désagréments, notamment des bouchages (crépines), des corrosions et des réactions parasites. Les raffineurs exigent donc habituellement que le pétrole brut renferme moins de 10 ppm de sels avant de subir un traitement de raffinage.

- 15 L' élimination des sels des huiles lourdes est rendue difficile :
- par des viscosités élevées
  - par des densités qui sont proches de 1 ou supérieures à 1 et qui gênent donc la deshydratation du pétrole brut par décantation naturelle.

- 20 C'est ainsi que le pétrole<sup>de</sup> "Laguna Once", utilisé dans l'exemple ci-après, a une viscosité de 643 poises [64, 3 Pa.s] à 20 °C et une densité de 0,987 à 25 °C.

- 25 Pour éliminer ces sels, il faut transférer les cristaux de sels vers un milieu solvant où ils sont solubles et ensuite séparer le solvant. L'eau, quand elle est de bonne qualité et disponible en quantité suffisante, est un bon solvant.

Trois étapes caractérisent le dessalage classique :

- 30 - le mélange de l'huile avec de l'eau destiné à provoquer la diffusion des sels de l'huile vers l'eau
- l'application des forces gravitaires (mise au repos ou centrifugation) destinée à provoquer la coalescence des gouttelettes
- la séparation des deux phases.

35

Pour les pétroles bruts classiques, on utilise pour la diffusion

la technique de l'émulsion d'eau dans l'huile. L'huile sort naturellement du puits sous cette forme. On rajoute en général de l'eau pour atteindre des pourcentages d'eau de l'ordre de 7 à 9 %. L'émulsion est refaite, par exemple par passage dans des pompes. La coalescence est  
5 réalisée par un traitement chimique et/ou grâce à un champ électrostatique. La température est choisie pour diminuer la viscosité ( $< 5 \text{ mPa.s}$ ), favoriser la diffusion et augmenter la vitesse de décantation.

Ces techniques sont difficilement transposables au pétrole brut lourd ;  
10 la dilution de ce dernier par des hydrocarbures plus légers permet bien de diminuer sa viscosité et sa densité mais ce résultat n'est obtenu que par emploi de coupes légères rares et coûteuses. Leur efficacité faible nécessite des taux de solvant élevés qui ont pour effet de surdimensionner les appareils. Si ces coupes ne sont pas disponibles  
15 sur place on est obligé pour deshydrater et dessaler de séparer le solvant par distillation : opération coûteuse en énergie en raison des niveaux relativement élevés de température qu'il faut atteindre, pour séparer les produits.

20 Un autre problème auquel se trouvent affrontés les pétroliers est celui du transport des pétroles lourds depuis les lieux de production jusqu'aux raffineries, ce transport faisant intervenir selon les cas, le passage dans le tubage avant "l'arbre de Noël", le passage dans des oléoducs, dans les citernes des navires et/ou dans des bacs de stockage  
25 intermédiaire.

On a déjà proposé de transporter les pétroles lourds sous forme d'émulsions d'huile dans l'eau ; en effet ces émulsions ont une viscosité considérablement abaissée par rapport à celle des pétroles lourds et  
30 tout à fait compatible avec les exigences des transporteurs. C'est ainsi que des viscosités de, par exemple, 30 à 100 cSt ( $1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) à  $20^\circ\text{C}$  sont couramment obtenues, alors que les exigences habituelles, pour les oléoducs, sont :  $< 200 \text{ cSt}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

35 Au cours de ce transport sous forme d'émulsion huile dans l'eau, au moins une partie du sel passe de l'huile dans la phase aqueuse, de

sorte qu'on observe un effet de dessalage. Un procédé de ce type est décrit dans le brevet US 3491 835, lequel revendique plus particulièrement le recyclage de la phase aqueuse, séparée au point terminal du transport, vers les lieux de production.

5

Un problème essentiel à résoudre si l'on veut profiter pleinement des avantages de cette technique de transport et <sup>de/</sup>son effet de dessalage et deshydratation du pétrole, est toutefois celui de rompre convenablement l'émulsion au point terminal du transport.

10 L'invention vise précisément à résoudre ce problème.

Le procédé de l'invention comprend donc les étapes suivantes :

A) mise de l'huile lourde en émulsion huile dans l'eau

B) transport de l'émulsion ainsi formée

15 C) rupture de l'émulsion, permettant de recueillir séparément la phase huileuse et la phase aqueuse.

La phase huileuse obtenue présente une teneur en sels et en eau considérablement réduite par rapport à l'huile de départ.

20

Le présent procédé est caractérisé en ce que la rupture de l'émulsion est effectuée en présence de méthanol. Il a en effet été constaté que la présence de méthanol, non seulement favorise la séparation des phases par allègement de la phase aqueuse mais encore améliore la

25 deshydratation et le dessalage.

Par méthanol, on entend non seulement le méthanol pur mais également le méthanol de qualité commerciale qui peut renfermer jusqu'à, par exemple, 10 % d'autres composés, notamment de l'éthanol ou des alcools

30 plus lourds.

Des précisions sont données ci-après sur les conditions préférées de mise en oeuvre du transport du pétrole en émulsion huile dans l'eau.

35 A) - Mise de l'huile lourde en émulsion huile dans l'eau.

La mise en émulsion de l'huile à dessaler et à transporter peut s'ef-

fectuer en faisant passer un mélange d'huile, d'eau et d'émulsifiant dans un engin de mélange quelconque, par exemple en fond de trou, en tête de puits ou sur une ligne de transport. Le traitement peut être renouvelé si nécessaire en étape ultime sur le site de raffinage.

5

L'huile, avant de rentrer dans cet équipement, peut être préchauffée à une température d'environ 80 à 200 °C, fonction de la qualité du brut (viscosité, densité, teneur en asphaltènes, teneur en sels), par exemple entre 80 et 100 °C en fond de trou et au minimum 140 °C en surface.

- 10 Pour les bruts extra lourds de densité supérieure à  $d_4^{15} = 1,000$  (inférieure à 10°API) on peut être amené à monter la température jusqu'à 190-200 °C ou au-delà. Les risques de vaporisation de la phase organique, contrairement aux bruts traditionnels, ne sont pas à craindre. Ces températures peuvent être obtenues économiquement par échange avec de
- 15 la vapeur moyenne pression dans un préchauffeur.

Le brut se présente habituellement sous la forme d'émulsion eau dans l'huile ; de façon à éviter la vaporisation de cette eau et la détérioration des tubes, l'opération d'émulsification s'opère de préférence

20 à une faible pression (4 à 5 bars). La teneur en sels de cette eau de constitution est très élevée par rapport à l'eau prévue pour le transport. De préférence, on injecte une fraction (par exemple 10 à 30 %) de l'eau qui doit servir à faire l'émulsion soit à l'aspiration de la pompe du brut soit en amont du préchauffeur. Au fur et à mesure

25 que la température s'élève dans le train d'échange la diffusion de l'eau et des sels s'initie là pour s'accélérer dans les tuyaux grâce à l'agitation produite par les changements de direction dus aux épingles. Cette température élevée favorise la solubilisation des chlorures de magnésium et de calcium, entre autres.

- 30 L'efficacité du dessalage est une fonction directe de la viscosité de la phase organique donc de sa température. On essaiera donc d'atteindre des viscosités de l'ordre de  $10 \text{ mm}^2/\text{sec}$  qui est possible pour des températures de l'ordre de 170 à 180 °C. Cette accessibilité aux cristaux de sel sera de même facilitée par la réduction de viscosité de la

phase continue : l'eau. L'eau sera au contact de l'huile portée à une température élevée.

5 A une température d'environ 80 à 100 °C la viscosité de l'eau, qui est de 1 cSt à 20 °C, est réduite à environ 0,35 cSt (1 cSt = 1 mm<sup>2</sup>/s).

L'ajustement des températures est de préférence tel que la température à la sortie de l'émulsifieur ne dépasse pas 70 à 75 °C, températures au-delà desquelles des risques d'instabilité peuvent apparaître. Dans certains cas, en fond de puits par exemple, la chaleur peut même être  
10 introduite sous forme de vapeur.

Mais la simple réduction de viscosité ne suffit pas. Il faut agiter et mélanger intimement les solutions pour améliorer le transfert. Cette agitation est obtenue par emploi de dispositifs d'agitation efficaces connus dans l'art.

15 L'agent émulsifiant peut être une substance colloïde d'origine minérale telle que les argiles finement divisées et couramment utilisées dans les opérations de forage et qui viendraient renforcer le rôle des substances naturelles contenues dans certaines eaux, par exemple les eaux de rivière, ou de préférence des substances actives dites tensio-actives qui peuvent être anioniques, cationiques, non-ioniques ou  
20 zwitterioniques.

Des exemples d'agents non-ioniques sont les composés formés par réaction d'oxyde d'éthylène avec, par exemple, un alcool, un alkyl phénol,  
25 un ester, un amide ou un sulfate d'alkyle.

Des exemples d'agents anioniques sont les sulfonates, par exemple les alkylarylsulfonates, les alkylsulfates et carboxylates de sodium, potassium ou ammonium.

Des exemples d'agents cationiques sont les sels d'ammonium quaternaires à longue chaîne hydrocarbonée.  
30

Comme exemples de tensio-actifs zwitterioniques, on peut citer les alkylcarboxybétaïnes, les alkylamidosultaïnes, ainsi que les carboxybétaïnes dérivées d'acides naphthéniques.

35 Ces agents sont très bien connus des spécialistes et l'invention ne se limite pas à l'emploi de catégories particulières de ces agents. Un agent préféré est toutefois le tall-oil.

Ce peut être le tall-oil dit brut avant distillation ou le tall-oil dit poix de tall-oil récupéré en fond de colonne de rectification du tall-oil brut.

- 5 Cet agent présente en effet plusieurs avantages : faible prix, grande efficacité même à faible teneur de 0,5 à 1,5 % en poids, et de préférence 1 %, sa propriété au moment de la rupture d'émulsion de se séparer préférentiellement vers la phase organique ce qui représente un intérêt au niveau du bilan pondéral mais aussi diminue la charge organique de la phase aqueuse ce qui rend inutile la plupart du temps son traitement.

10 Pour pouvoir être utilisé, le tall-oil ou poix de tall-oil doit être employé sous forme de sel obtenu à partir de soude, par exemple .

A titre d'exemple on peut utiliser 0,25 gramme de soude et 1 g de tall-oil pour 80 g d'eau et 120 grammes de brut lourd.

- 15 Un autre émulsifiant préféré est une fraction asphalte provenant d'une unité de désasphaltage, fraction ayant de préférence les caractéristiques suivantes : densité comprise entre 1,04 et 1,1 à 50 °C et teneur en asphaltènes comprise entre 30 et 60 % en poids. Ce type d'émulsifiant naturel plus spécialement adapté aux bruts lourds de faible ou
- 20 très faible teneur en asphaltènes présente un certain nombre d'intérêts :

- insensibilité aux variations de salinité (puisque'il peut supporter la teneur en sel des eaux de formation)
- 25 - faible prix et abondante disponibilité
- il renforce la stabilité de l'émulsion quand un émulsionnant de type classique est utilisé
- il alourdit la phase organique ce qui est favorable à la séparation ultérieure des phases.

- 30 L'eau peut être d'origine quelconque. On préfère toutefois une eau de teneur en sels (résidu minéral sec) au plus égale à 50 ppm poids/litre. L'eau des rivières est préférée pour cette raison.

- 35 Le pH est choisi en fonction du tensio-actif choisi. Avec les tensio-actifs non-ioniques et zwitterioniques le pH est pratiquement indif-

fèrent ; avec les tensio-actifs anioniques (carboxylates ou sulfonates), dont l'emploi est préféré, un pH de 9 à 12 est préféré. Avec les tensio-actifs cationiques on adoptera au contraire un pH acide.

- 5 La présence de matières colloïdales en suspension n'est pas gênante ; elle peut même stabiliser l'émulsion. On devra donc se contenter d'enlever les particules de diamètre supérieur à 0,1 mm dans un dessaleur.

- 10 L'émulsion d'huile dans l'eau peut renfermer une proportion variable d'eau, de 30 à 80 % en poids, de préférence 35 à 50 %, le complément correspondant à l'huile.

#### B) - Transport de l'émulsion

- 15 La salinité comme la teneur en eau des bruts lourds peuvent être très variables et très élevées. Elles dépendent du gisement, des puits, de leur durée de vie et de la méthode d'exploitation. Mais certains bruts lourds contiennent des éléments nocifs dont la nocivité est d'autant plus grande que ces éléments sont plus solubles dans l'eau. Or la phase aqueuse continue doit rester pendant tout le transport neutre
- 20 si l'on veut minimiser la corrosion. Parmi ces éléments on peut citer, le sulfure d'hydrogène, les mercaptans, le sulfure de carbone (COS), le dioxyde de carbone, des acides naphthéniques, des sédiments (sulfure de fer, composés de vanadium ou d'aluminium). Par conséquent on peut être amené pour certains types de brut à changer l'eau de l'émulsion
- 25 avant que s'accomplisse le transport à longue distance. Cette opération de séparation deshydratation s'effectuera avantageusement à proximité du champ pétrolier. Quand la phase aqueuse séparée contient des agents émulsifiants provenant d'une opération de récupération assistée, il est avantageux de la renvoyer vers le gisement.
- 30 Le brut est prêt pour une nouvelle émulsification définitive dans le cas d'un transport à grande distance.

- 35 Après la fabrication de l'émulsion huile dans l'eau il s'écoule au moins 1 jour, le plus souvent 15 à 90 jours avant que l'on ne procède à la destruction de l'émulsion. L'effet de dessalage, initié à la fabrication de l'émulsion, se poursuit durant le transport.



Pour certains bruts et coupes lourdes très salés on a observé un changement dans la dimension des particules d'huile, qui sont de préférence entre 3 et 10 microns, dû à des transferts osmotiques d'eau dans l'huile. Dans ce cas, pour conserver la stabilité de l'émulsion on peut faire passer  
5 celle-ci à nouveau dans des appareils de mélange disposés sur le trajet suivi par l'émulsion.

La température de transport de l'émulsion sera de préférence entre +10 et +50 °C. On évitera les températures trop élevées (80 °C) ou trop basses (0 °C) ; dans ce dernier cas des additifs empêchant la congéla-  
10 tion permettent de descendre plus bas, de même que l'emploi d'eau salée pour réaliser l'émulsion.

#### C) - Rupture de l'émulsion - deshydratation

Au terme du transport, il faut briser l'émulsion, coalescer les goutte-  
15 lettes et séparer la phase aqueuse de la phase organique.

Ce résultat est obtenu selon l'invention par ajout de méthanol avec chauffage de l'émulsion vers 50 à 100 °C, de préférence 80 à 90 °C.

On peut encore favoriser la séparation par un ajout d'un diluant pour la phase aqueuse ou la phase organique, en plus du méthanol.

20 On peut par exemple diluer la phase organique soit par un composé plus léger, par exemple une coupe d'hydrocarbures de densité 0,7 à 0,8, soit par un composé plus lourd tel que l'un de ceux mentionnés dans le brevet américain n° 3.878.090. Parmi les composés plus lourds que le brut il faut rappeler l'émulsifiant naturel potentiel qui est l'asphalte  
25 obtenu par désasphaltage du résidu de distillation sous vide du brut lourd.

D'autres facteurs favorisant la séparation des phases sont :

- l'emploi de la centrifugation, de préférence à la simple décantation ;
- la modification de pH en particulier lorsque l'agent tensio-actif  
30 est de type ionique. Par exemple si l'agent tensio-actif était de type anionique on amène le pH vers 3-6.
- l'apport éventuel d'additifs de désémulsification notamment de tensio actifs.

Le méthanol peut être utilisé en proportion de 5 à 200 % du poids de  
35 l'eau de l'émulsion, de préférence 20 à 40 % de ce poids.

Après séparation des phases par concentration et ou centrifugation on sépare le solvant par distillation.

La distillation du méthanol est aisée et accepte une énergie thermique à bas niveau si elle est faite sous-vide. Les pertes en méthanol sont  
5 négligeables.

Lorsqu'on utilise un dérivé halogéné du méthane pour alourdir la phase organique, on donne la préférence au tétrachlorure de carbone ou au trichlorométhane. En effet le premier forme avec le méthanol un azéotrope à une température de 55,7 °C et le second un azéotrope avec le  
10 méthanol à une température de 53,5 °C, ce qui favorise la distillation du méthanol et permet donc l'emploi de sources de chaleur à bas niveau lors de cette distillation.

Le traitement de dessalage de l'invention suivi du fractionnement des  
15 phases en présence de méthanol peut être renouvelé, par exemple à la sortie du puits si le brut a une teneur en eau saumâtre ou en eau de formation trop élevée (une teneur de 20 % d'eau est fréquente) et si le brut contient des éléments nocifs pour le transport tels que CO<sub>2</sub>, produits soufrés type mercaptans et autres.

20 Il peut aussi être renouvelé si un dessalage particulièrement poussé est exigé, en dessous de 10 ppm par exemple en zone de raffinage.

On peut ainsi obtenir des teneurs en eau dans le brut aussi basses que 0,01 à 0,05 % en volume et des teneurs en sel aussi basses que 5 à 10  
25 ppm en poids. Les pertes en hydrocarbures dans l'eau sont très faibles, par exemple inférieures à 10 ppm en poids.

Les huiles lourdes auxquelles s'applique plus particulièrement le procédé ont une densité supérieure à 0,933 (< 20 °API) et une viscosité  
30 supérieure à 10.000 cSt (1 cSt = 1 mm<sup>2</sup>/s) à 25 °C. Elles renferment couramment 5 à 15 % en poids d'asphaltènes (dosage au n-heptane).

#### EXEMPLE

On prépare sur champ une émulsion par mélange à 140 °C de 60 parties  
35 en poids d'un brut Vénézuélien avec 40 parties en poids d'eau (teneur en sels : 250 mg/l), 0,5 partie en poids de tall-oil, comme émul-

sionnant, et 0,125 parties en poids de soude. La viscosité de l'émulsion est de 40 centipoises (1 poise = 0,1 Pa.s) à 20 °C.

Le brut Vénézuélien était un Laguna Once :

5  $d_4^{25^\circ\text{C}} = 0,987$

asphaltènes (test à l'heptane) = 8,7 % en poids

sels = 80 mg/kg

indice d'acide = 4,3

viscosité à 20 °C = 643 poises (1 poise = 0,1 Pa.s)

10

L'émulsion a été transportée dans un tuyau simulant un oléoduc (réf. 1 de la figure jointe). A l'arrivée, on a ajouté du méthanol de qualité industrielle (ligne 2) en quantité équipondérale par rapport à l'eau de l'émulsion, et le mélange résultant a été brassé par passage à travers une vanne de mélange (3), à la température ordinaire. Ce mélange traverse ensuite un préchauffeur (4) à régime d'écoulement turbulent sous une pression de 4 bars ; le mélange est chauffé par des vapeurs condensées ou des vapeurs basse pression (5,6) ; il en sort à 80-90 °C, par exemple 85 °C, et passe dans un décanteur (7) maintenu sensiblement à la même température de 85 °C. La phase légère, de densité  $d_4^{85^\circ\text{C}} = 0,870$ , est soutirée par le haut (ligne 8) ; elle renferme approximativement 50 % d'eau et 50 % de méthanol. Elle se sépare facilement de la phase huile, qui est soutirée (ligne 9) par le bas ( $d_4^{85^\circ\text{C}} = 0,960$ ) et dont la viscosité de 300 centipoises (1 poise = 0,1 Pa.s) à 85 °C permet un pompage facile. Cette phase huile ne renferme que 40 ppm en poids de sels et 0,05 % en poids d'eau.

25

La phase légère est distillée, de préférence sous pression réduite dans la colonne 10, de manière à ne consommer qu'une forme d'énergie (11,12) à bas niveau ; on recueille facilement le méthanol en tête (13) et l'eau en fond (14). Le méthanol est condensé (15) et peut être recyclé (2). Les pertes sont négligeables puisque l'eau récupérée renferme seulement 10 ppm en poids d'hydrocarbures et 150 ppm en poids de méthanol. Néanmoins du méthanol complémentaire peut être admis par la ligne 16.

30

REVENDICATIONS

1. Procédé combiné de transport d'une huile lourde de pétrole et de dessalage au moins partiel de celle-ci, caractérisé par les étapes :
- 5 a) - mise de l'huile lourde en émulsion huile dans l'eau,  
b) - transport de l'émulsion  
c) - rupture de l'émulsion et séparation des phases eau et huile, caractérisé en ce que l'étape c) est mise en oeuvre en présence de méthanol.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la quantité de méthanol est de 5 à 200 % du poids de l'eau de l'émulsion.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la quantité de méthanol est de 20 à 40 % du poids de l'eau de l'émulsion.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'étape c) est mise en oeuvre à une température de 50 à 100 °C.
- 20 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'étape c) est mise en oeuvre à une température de 80 à 90 °C.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la mise en émulsion est effectuée à une température de 80 à 200 °C.
- 25 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel on utilise un agent émulsionnant pour réaliser l'émulsion de l'étape a).
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel l'agent émulsionnant
- 30 est le tall-oil.

PL-unique

