

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 30558

(54) Compositions d'huiles hydrocarbonées présentant notamment une fluidité améliorée à basse température par l'addition de terpolymères.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 10 L 1/18.

(22) Date de dépôt..... 13 décembre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 19-6-1981.

(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, résidant en France.

(72) Invention de : François Dawans, Jean-Pierre Durand et Daniel Binet.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention concerne l'amélioration de la fluidité et des propriétés d'écoulement à basse température d'huiles hydrocarbonées.

Elle se rapporte plus particulièrement à des compositions d'huiles hydrocarbonées telles que des gazoles, des fuel-oils domestiques, des fuels lourds (ou fuels n°2), des fuels résiduels ou des pétroles bruts dont le point de figeage ou la température de congélation est abaissé(e) par l'addition de certains terpolymères solubles, qui seront
5 définis en détail dans la description ci-après.
10

Il est bien connu que certaines huiles hydrocarbonées contiennent des composés tels que des paraffines, des asphaltènes ou des résines, qui les rendent visqueuses et leur confèrent des propriétés d'écoulement inacceptables. Ces huiles
15 se comportent à basse température comme des liquides non-Newtoniens et, en particulier, elles présentent une température de figeage ou de solidification à froid, ainsi que des phénomènes particuliers d'hystérésis, qui limitent considérablement leurs emplois, par exemple comme combustibles, et leur
20 exploitation, par exemple dans le cas des pétroles bruts.

Une solution proposée pour remédier à ces inconvénients consiste à soumettre les huiles hydrocarbonées à des procédés de déparaffinage et/ou de désalphaltage mais ces procédés sont souvent très onéreux.

25 Une autre solution utilisée pour diminuer la viscosité ou le point de congélation des huiles hydrocarbonées riches en composés asphaltiques et/ou paraffiniques consiste à les diluer en leur ajoutant des huiles hydrocarbonées ou leurs distillats plus légers. Là encore, il s'agit d'une
30 solution onéreuse, étant donné le coût beaucoup plus élevé des huiles légères par rapport aux huiles lourdes.

Une troisième solution, qui s'avère le plus souvent

être la moins onéreuse et la plus efficace, consiste à ajouter de petites quantités d'additifs polymériques pour fluidifier les huiles hydrocarbonées ou améliorer leurs propriétés d'écoulement à basse température.

5 Parmi les nombreux additifs proposés dans l'art antérieur, on peut citer les polymères ou copolymères à base d'oléfines- α ou de dioléfines, éventuellement hydrogénés et/ou alkylés, les polymères ou copolymères d'esters insaturés, tels que les acrylates ou méthacrylates, ainsi que certains
10 copolymères d'oléfines- α et d'esters insaturés, tels que les copolymères de l'éthylène ou du propylène avec l'acétate de vinyle ou les acrylates et méthacrylates. Ces divers additifs sont connus comme abaissant la température limite de filtrabilité des gazoles ou des fuel-oils domestiques, et
15 améliorant les propriétés d'écoulement à basse température de certains fuel-oils ou pétroles bruts riches en paraffines. Néanmoins ces divers additifs s'avèrent être très peu efficaces pour améliorer la fluidité et les propriétés d'écoulement d'huiles hydrocarbonées "lourdes", tels que les fuels
20 à point d'ébullition élevé, les fuels n°2, les résidus de distillation atmosphérique (fuels résiduaire)s ou encore les pétroles bruts riches en asphaltènes.

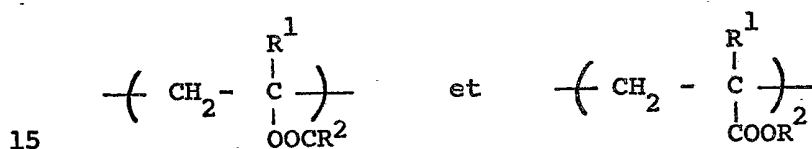
On a maintenant découvert qu'il était possible d'améliorer les propriétés d'écoulement à froid de telles compositions d'huiles hydrocarbonées (et en particulier la fluidité, dans le cas des huiles lourdes) par l'addition de faibles
25 quantités de certains terpolymères définis ci-après.

Les compositions d'huiles hydrocarbonées de l'invention sont caractérisées en ce qu'elles comprennent une proportion majeure d'une composition choisie parmi les gazoles,
30 les fuel-oils domestiques, les fuels lourds, les fuels n°2, les fuels résiduaire)s et les pétroles bruts et une proportion mineure d'au moins un terpolymère soluble comprenant

des unités dérivant d'au moins un monoester insaturé, des unités dérivant d'au moins un composé α, β dicarboxylique à insaturation éthylénique et des unités dérivant du diisobutylène.

- 5 Les compositions d'huiles hydrocarbonées de l'invention sont caractérisées plus particulièrement par le fait qu'elles contiennent de 0,005 à 2% en poids d'un ou plusieurs terpolymères ayant une masse moléculaire moyenne en nombre, déterminée par tonométrie ou osmométrie, d'environ 500 à
- 10 200.000, comprenant :

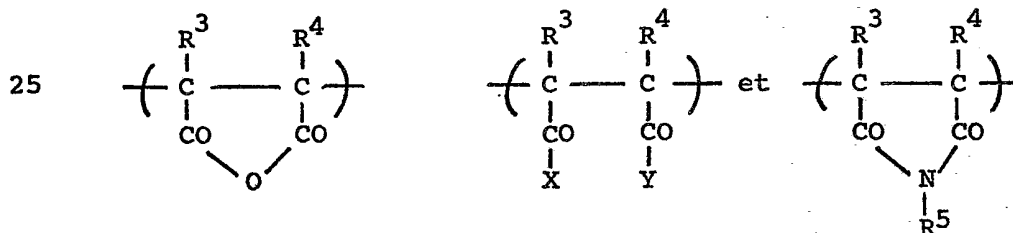
(A) des unités répondant à l'une des formules générales



(dérivant respectivement d'un monoester vinylique ou d'un monoester acrylique), dans lesquelles R^1 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone et R^2 représente un radical alkyle contenant de

20 1 à 30 atomes de carbone;

(B) des unités, dérivant d'au moins un composé α, β - dicarboxylique à insaturation éthylénique, et répondant à l'une des formules générales



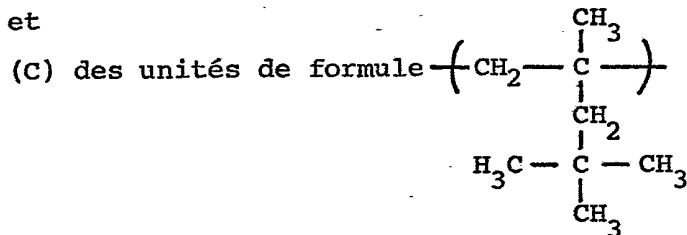
dans lesquelles, R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, X et Y,

30 identiques ou différents, sont choisis parmi les groupements

4

- OH, $-OR^5$, $-NH_2^1$ et NHR^5 , R^5 représentant un radical organique monovalent dérivé d'un composé organique renfermant au moins une fonction hydroxyle et/ou au moins une fonction amine, et

5



dérivant du diisobutylène. Les teneurs respectives en unités
 10 (A), (B) et (C) des terpolymères utilisés dans l'invention peuvent varier dans de larges proportions. Ainsi par exemple, pour 100 unités constituant ces terpolymères, le nombre d'unités (A) peut être de 10 à 94, de préférence de 40 à 80, le nombre d'unités (B) peut être de 3 à 50, de préférence de
 15 10 à 35, et le nombre d'unités (C) peut être de 3 à 40, de préférence de 10 à 25. On peut aussi, sans sortir du cadre de l'invention, s'écarter quelque peu de ces valeurs. Par ailleurs, avantageusement la teneur en unités (B) dérivant d'un composé dicarboxylique à insaturation éthylénique sera
 20 au moins égale à celle des unités (C) dérivant du diisobutylène.

La masse moléculaire moyenne en nombre des terpolymères considérés dans l'invention est de préférence de 1000 à 70.000.

25

A titre d'illustration des monoesters insaturés dont dérivent les unités (A) des terpolymères considérés dans l'invention, on peut citer l'acétate de vinyle et les acrylates ou méthacrylates de méthyle, de propyle, de butyle, d'éthylhexyle, de décyle, d'héxadécyle, de dodécyle, d'octa-
 30 décyle ou d'eicosyle. On peut encore citer les acrylates et les méthacrylates de coupes industrielles d'alcools renfermant en moyenne 12 atomes de carbone (acrylate et méthacrylate de lauryle) ou 18 atomes de carbone (acrylate et méthacrylate de stéaryle).

A titre d'illustration des composés $\alpha\beta$ -dicarboxylique insaturés dont dérivent les unités (B) des terpolymères considérés dans l'invention, on peut citer les anhydrides ou les acides maléique, fumarique, citraconique ou mésaconique, 5 les dérivés correspondants présentant au moins une fonction ester ou amide ainsi que les imides (éventuellement N-substitués) correspondants.

Pour des raisons à la fois de disponibilité et de prix des matières premières d'une part, ainsi que des raisons 10 de solubilité et de performance des terpolymères dans les huiles hydrocarbonées d'autre part, on choisira de préférence les monomères pour constituer les motifs (A) parmi l'acétate de vinyle et les acrylates ou méthacrylates de méthyle, de butyle, d'éthylhexyle, de stéaryle ou de lauryle, et les 15 motifs (B) parmi l'anhydride ou l'acide maléique, les maléates d'alkyle et les maléimides éventuellement N-substitués.

Les terpolymères utilisés dans les compositions d'huiles hydrocarbonées de l'invention peuvent être préparés selon les méthodes classiques de polymérisation par voie radicalaire, 20 par exemple en présence d'un amorceur de type azobisisobutyronitrile ou peroxyde, en masse ou en solution dans un solvant hydrocarboné, tels que par exemple le cyclohexane, l'isooctane, le dodécane, le benzène, le toluène, le xylène, le diisopropylbenzène, le tétrahydrofurane ou le dioxanne. 25 On utilisera, de préférence, les coupes hydrocarbonées à point d'ébullition relativement élevé, telles qu'un kérosène ou un gazole.

On utilise des proportions appropriées des divers monomères ; en général, on met en jeu une proportion molaire 30 de composé $\alpha\beta$ -dicarboxylique à insaturation éthylénique (par exemple l'anhydride maléique) au moins égale à la proportion molaire de diisobutylène.

Si l'on souhaite obtenir les terpolymères sous une forme telle qu'au moins une partie des unités (B) présente des fonctions esters, amides ou imides, selon un mode particulier de synthèse des terpolymères, on peut réaliser, dans

5 une première étape, la terpolymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monoesters insaturés avec un mélange d'anhydride ou d'acide maléique et de diisobutylène. Le mélange réactionnel ainsi obtenu est, dans une deuxième étape, mis en réaction avec un composé mono- ou poly-aminé et/ou mono- ou poly-

10 hydroxylé, à une température généralement comprise entre 80 et 160°C, (éventuellement en présence d'une petite quantité d'un acide soluble en phase hydrocarbonée, lorsque le composé est essentiellement hydroxylé). Les réactions d'amidation et/ou d'imidation et/ou d'estérification de tout ou partie

15 des groupes carboxyliques du terpolymère, au cours de la deuxième étape, confèrent aux compositions de l'invention des propriétés supplémentaires de dispersivité, et d'agent antifloculant ou empêchant la sédimentation des asphaltènes, ces propriétés étant souvent très utiles en vue d'améliorer

20 la fluidité des huiles lourdes hydrocarbonées. En outre, l'estérification d'une partie des groupes carboxyliques du terpolymère avec des alcools saturés linéaires à longue chaîne, ayant par exemple jusqu'à 30 atomes de carbone peut contribuer à augmenter la solubilité de l'additif dans les

25 huiles et son activité comme abaisseur de la température d'écoulement.

Selon un autre mode particulier de synthèse des terpolymères considérés dans l'invention, on réalise la terpolymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monoesters insaturés avec un mélange de maléates d'alkyle et/ou de maléimides, éventuellement N-substitués, et de diisobutylène.

Pour la préparation des compositions d'huiles hydrocarbonées améliorées de l'invention, on utilise en général

de 0,005 à 2% en poids, et de préférence de 0,01 à 0,5 % en poids d'un ou plusieurs terpolymères, par rapport au poids de l'huile hydrocarbonée.

Le terpolymère peut être mélangé directement, sous
5 forme de poudre ou de granulé, dans l'huile à traiter mais, de préférence, il sera ajouté sous la forme d'une solution concentrée, par exemple une solution contenant 20 à 60 parties en poids de terpolymère dissout dans 80 à 40 parties en poids de toluène, de xylène, de kérosène ou de gazole.
10 Le mélange peut être effectué à la température ordinaire, mais il s'avère souvent préférable de réaliser le mélange à chaud, par exemple en ajoutant la solution de terpolymère à une température comprise entre 30 et 150°C.

Il est évident que, sans sortir du cadre de la présente invention, les compositions d'huiles hydrocarbonées
15 peuvent également contenir d'autres additifs couramment utilisés tels que des inhibiteurs de corrosion, des agents antiémulsionnants, antistatiques, des antioxydants, etc...

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif
20 et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

Exemple 1

A une solution de 32 g. ($9,87 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acrylate de stéaryle, 11 g. ($11,22 \cdot 10^{-2}$ mole) d'anhydride maléique et 10 g.
25 ($8,92 \cdot 10^{-2}$ mole) de diisobutylène dans 250 cm³ de toluène, on ajoute 0,5 g. d'azobisisobutyronitrile et le mélange est agité à 90°C durant 6 heures.

On précipite 100 cm³ de la solution dans un excès d'alcool méthylique ; le précipité est isolé par filtration,
30 lavé à l'alcool et séché sous pression réduite jusqu'à poids constant.

On obtient, de cette façon, 17 g. d'un terpolymère

ayant une masse moléculaire moyenne en nombre égale à 4100 et contenant environ 48% en moles d'acrylate de stéaryle, 32% en moles d'anhydride maléique et 20% en moles de diisobutylène.

- 5 Si l'on ajoute 300 ppm de ce terpolymère à un résidu atmosphérique MANDJI dont les caractéristiques sont rassemblées ci-dessous :

	Masse volumique à 15°C (Kg/l)	: 0,9581
	S (% poids)	: 1,86
10	Asphaltènes (% poids)	: 2,80
	Point d'écoulement (°C)	: + 33
	Viscosité cinématique à 50°C	: 1060 cst

le point d'écoulement est abaissé à + 15°C.

- 15 Par ailleurs, si l'on étudie le comportement rhéologique d'un pétrole brut Egyptien à l'aide d'un viscosimètre à rotation, on observe que l'addition de 300 ppm de ce terpolymère réduit le seuil de déformabilité et la viscosité plastique.

Exemple 2

- 20 A 100 cm³ de la solution de l'exemple 1, on ajoute 3,8 g. (3,7 10⁻² mole) de diméthylaminopropylamine et le mélange est agité durant 4 heures à 150°C. Le terpolymère est ensuite isolé par précipitation dans l'alcool méthylique, comme dans l'exemple 1.

- 25 Le spectre infrarouge du terpolymère modifié, obtenu dans ces conditions, montre la disparition de la bande d'absorption due aux liaisons C = O de type anhydride, située initialement vers 1775 cm⁻¹ ; par contre, on observe l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption située vers 1705 -
30 1695 cm⁻¹ et attribuée à la formation de liaisons C = O de type imide.

La méthode pour déterminer l'activité dispersante ou antifloculante du terpolymère ainsi imidé est basée sur son

pouvoir de dispersion des asphaltènes contenus dans une huile hydrocarbonée. Les asphaltènes sont obtenus en oxydant à l'air une huile naphténique, en présence de traces de sel de fer comme catalyseur. L'oxydation est réalisée de préférence à 175°C durant environ 72 heures, en faisant passer un courant d'air à travers l'huile naphténique, de manière à former un dépôt pouvant être séparé par centrifugation. Si l'on ajoute 2 % en poids de ce dépôt à une solution d'huile hydrocarbonée contenant 0,5 % en poids de terpolymère et après agitation du mélange entre 90 et 150°C durant 2 heures, la solution colorée obtenue reste limpide au repos, ce qui confirme l'activité dispersante du terpolymère vis-à-vis des asphaltènes.

Si l'on ajoute 300 ppm de terpolymère imidé à un pétrole brut Indien, chauffé à 60°C, la température d'écoulement, initialement à + 33°C, est abaissée à + 18°C.

Exemple 3

A une solution de 66 g. ($20,37 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acrylate de stéaryle, 18 g. ($9,78 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acrylate de 2-éthylhexyle, 12 g. ($10,71 \cdot 10^{-2}$ mole) de diisobutylène et 31 g. ($13,59 \cdot 10^{-2}$ mole) de maléate de dibutyle dans 500 cm³ de diisopropylbenzène, chauffée à 120°C, on ajoute, en 2 heures, une solution de 1,2 g. de peroxyde de dicumyle dans 20 cm³ de diisopropylbenzène et le chauffage est ensuite prolongé à 120°C durant 4 heures.

La masse moléculaire moyenne du produit obtenu par précipitation du mélange dans l'alcool méthylique est voisine de 7.000.

Un échantillon de la solution brute dans le diisopropylbenzène est ajoutée à un fuel résiduaire (résidu sous vide d'un pétrole Arabe désulfuré) ayant une température d'écoulement située vers -4°C; en présence de 300 ppm de terpolymère, la température d'écoulement est abaissée vers -15°C.

Exemple 4

Un mélange contenant 24 g. ($21,43 \cdot 10^{-2}$ mole) de diisobutylène et 40 g. ($21,97 \cdot 10^{-2}$ mole) de maléimide (obtenu par condensation de l'anhydride maléique avec le diméthyl-aminopropylamine) dans 500 cm³ d'un gazole ayant un intervalle de distillation, entre 150 et 370°C, est chauffée à 90°C. On y ajoute progressivement 500 cm³ d'une solution de gazole contenant 32 g. ($9,87 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acrylate de stéaryle, 50 g. ($20,83 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acrylate de lauryle et 1,2 g. d'azobisisobutyronitrile. Lorsque l'addition est terminée, on poursuit l'agitation du mélange réactionnel à 90°C durant 4 heures.

Un échantillon de la solution ainsi obtenue est ajouté au résidu atmosphérique MANDJI utilisé dans l'exemple 1, ayant une température d'écoulement de + 33°C ; en présence de 200 ppm de terpolymère, la température d'écoulement est abaissée vers + 12°C.

Un bon pouvoir de dispersion est observé lors du test d'asphaltènes décrit dans l'exemple 2.

20 Exemple 5

A une solution de 15 g. ($10,56 \cdot 10^{-2}$ mole) de méthacrylate de butyle, 18 g. ($9,78 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acrylate de 2-éthylhexyle, 20 g. ($17,86 \cdot 10^{-2}$ mole) de diisobutylène et 40 g. ($40,82 \cdot 10^{-2}$ mole) d'anhydride fumarique dans du kérosène, on ajoute 1 g. de peroxyde de benzoyle. Le mélange est chauffé progressivement à 70°C durant 2 heures puis à 90°C durant 2 heures et enfin à 110°C durant 2 heures. On ajoute ensuite 216 g. (0,8 mole) "d'Alfol 18" (monoalcool saturé linéaire ayant 18 atomes de carbone) et 2,8 g. d'acide paratoluènesulfonique et le mélange est agité à 150°C durant 4 heures, ce qui permet une estérification pratiquement complète des fonctions anhydrides par l'Alfol.

160 ppm. du terpolymère estérifié permettent d'abais-

ser la température d'écoulement d'un résidu sous vide ARAMCO, de + 24°C à + 15°C.

Exemple 6

A une solution de 18,5 g. ($21,51 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acé-
5 tate de vinyle, 34 g. ($30,36 \cdot 10^{-2}$ mole) de diisobutylène et
158 g. ($42,93 \cdot 10^{-2}$ mole) de maléate de monostéaryle, dans
500 cm³ de diisopropylbenzène, on ajoute 0,8 g. de peroxyde
de benzoyle et le mélange est agité à 70°C durant 4 heures,
puis à 90°C durant 2 heures.

10 Un prélèvement de la solution est mélangé à un résidu
atmosphérique MANDJI, de manière à avoir une concentration
de 600 ppm. de terpolymère ; la température d'écoulement est
abaissée jusqu'à + 9°C.

Si l'on ajoute 0,1 % de terpolymère à du pétrole brut
15 Egyptien ayant une température d'écoulement située vers
+ 12°C, celle-ci est abaissée jusqu'à environ - 18°C.

REVENDICATIONS

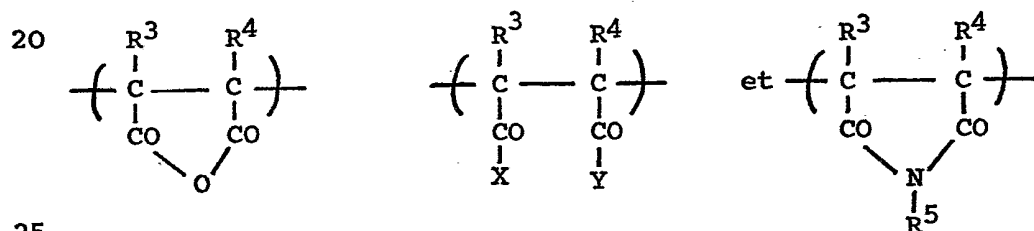
1. Composition d'huile hydrocarbonée comprenant une proportion majeure d'une huile hydrocarbonée choisie parmi les gazoles, les fuel-oils domestiques, les fuels lourds, les
 5 fuels n°2, les fuels résiduaire et les pétroles bruts, caractérisé en ce qu'elle comprend une proportion mineure d'au moins un terpolymère soluble comprenant :

(A) des unités répondant à l'une des formules générales

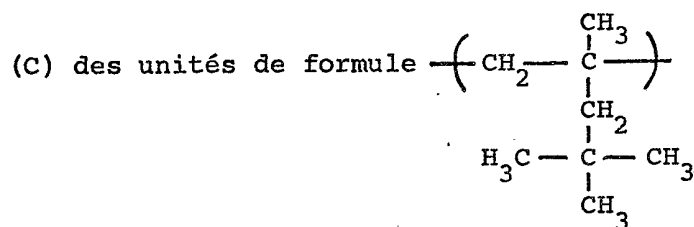


(dérivant respectivement d'un monoester vinylique ou d'un monoester acrylique), dans lesquelles R^1 représente un atome
 15 de carbone et R^2 représente un radical alkyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone ;

(B) des unités, dérivant d'au moins un composé α, β -dicarboxylique à insaturation éthylénique, et répondant à l'une des formules générales



dans lesquelles, R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, X et Y, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupements -OH, -OR⁵, -NH₂ et -NHR⁵, R⁵ représentant un radical organique
 30 monovalent dérivé d'un composé organique renfermant au moins une fonction hydroxyle et/ou au moins une fonction amine, et



5

dérivant du diisobutylène, et présentant une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 500 à 200.000.

2. Composition d'huile hydrocarbonée selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit terpolymère renferme, pour
10 100 unités, de 10 à 94 unités (A), de 3 à 50 unités (B) et de 3 à 40 unités (C).

3. Composition d'huile hydrocarbonée selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit terpolymère renferme, pour
15 100 unités, de 40 à 80 unités (A), de 10 à 35 unités (B) et de 10 à 25 unités (C).

4. Composition d'huile hydrocarbonée selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la masse moléculaire moyenne en nombre dudit terpolymère est d'environ 1.000 à 70.000.

20 5. Composition d'huile hydrocarbonée selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les unités (A) dudit terpolymère dérivent d'au moins un acrylate ou un méthacrylate d'alkyle dont la partie alkyle renferme de 1 à 30 atomes de carbone.

25 6. Composition d'huile hydrocarbonée selon la revendication 5, caractérisée en ce que les unités (A) dudit terpolymères dérivent d'au moins un acrylate ou méthacrylate de méthyle, de butyle, d'étylhexyle, de lauryle ou de stéaryle.

7. Composition d'huile hydrocarbonée selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que les unités (A) dudit
30 terpolymère dérivent de l'acétate de vinyle.

8. Composition d'huile hydrocarbonée selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que les unités (B) dudit terpolymère dérivent d'au moins un composé α,β -dicarboxylique à insaturation éthylénique choisi parmi les anhydrides maléique, fumarique, citraconique et mésaconique, les
5 acides correspondants, les dérivés correspondants présentant au moins une fonction ester ou amide, et les imides correspondants éventuellement N-substitués.
9. Composition d'huile hydrocarbonée selon la revendication
10 8, caractérisée en ce que les unités (B) dudit terpolymère dérivent de l'anhydride maléique ou de l'acide maléique.
10. Composition d'huile hydrocarbonée selon la revendication 9, caractérisée en ce que les unités (B) dudit terpolymère, dérivant de l'anhydride maléique ou de l'acide maléique
15 que ont été mises à réagir, au moins pour une partie d'entre elles, avec au moins un composé organique contenant au moins une fonction choisie parmi les fonctions hydroxyles et les fonctions amines.
11. Composition d'huile hydrocarbonée selon la revendication 8, caractérisée en ce que les unités (B) dudit terpolymère dérivent d'au moins un composé α,β -dicarboxylique à insaturation éthylénique choisi parmi les maléates d'alkyles, les maléimides et les maléimides N-substitués.
12. Composition d'huile hydrocarbonée selon l'une des
25 revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ledit terpolymère représente de 0,005 à 2% du poids de ladite composition.

13. Composition d'huile hydrocarbonée selon la revendication 12, caractérisée en ce que ledit terpolymère représente de 0,01 à 0,5 % du poids de ladite composition.