

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 480 620

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 08750**

(54) Procédé de préparation de micro-émulsions entre une phase acide et une phase hydrophobe.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). B 01 F 17/00, 3/08.

(22) Date de dépôt..... 18 avril 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 43 du 23-10-1981.

(71) Déposant : SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE, société anonyme dite, résidant en France.

(72) Invention de : Jacques Tellier et Jean-Claude Gautier.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention concerne des microémulsions d'acides, ainsi que leur procédé de préparation et leur composition ; elle concerne particulièrement des microémulsions d'acides forts et leur domaine d'application.

5 Les microémulsions connaissent à l'heure actuelle un grand développement. C'est un procédé qui présente un très grand intérêt puisqu'il permet grâce à l'utilisation d'un agent tensio-actif et d'un agent co-tensio actif de réduire très fortement la tension interfaciale entre une solution aqueuse et une phase hydrophobe, créant ainsi pratiquement
10 sans agitation, une composition apparemment homogène, thermodynamiquement stable, dans laquelle de très fines gouttelettes de l'une des phases, de l'ordre de 0,05 à 0,2 microns sont dispersées.

Les applications actuellement connues des microémulsions sont diverses ; elles concernent particulièrement les domaines suivants :
15 récupération assistée tertiaire, détergents, carburants, lubrifiants, cosmétologie, alimentation, pharmacie, agriculture et autres. Bien que cette liste d'applications soit importante, elle est cependant limitée aux milieux présentant un pH voisin de la neutralité. Jusqu'à présent il n'a pas été possible d'obtenir des dispersions de phases hétérogènes dont
20 l'une des phases est acide, autrement que par l'émulsification classique du milieu, ce qui demande des moyens puissants d'agitation et présente l'inconvénient d'une mauvaise stabilité de la dispersion dans le temps. Les microémulsions n'ont pas été utilisées pour ces types de réaction, à cause justement de la difficulté de créer une microémulsion entre une
25 phase aqueuse acide (ou acide pur) et un hydrocarbure.

Le brevet US 3 754 599 décrit des dispersions micellaires constituées d'acides chlorhydrique, phosphorique, et fluorhydrique telles que les concentrations de l'acide dans l'eau soient comprises entre 0,001 et 10 % en poids et mieux entre 0,01 et 5 % en poids. Les surfactants utilisés sont des sulfonates de pétrole. Les dispersions micellaires proposées ont les proportions suivantes :

- hydrocarbure : 2 à 70 %
- milieu aqueux : 5 à 95 %
- surfactant : 4 à 20 %
- 35 - cosurfactant : 0,01 à 20 %

- électrolyte 0,001 à 10 % par rapport à l'eau

Dans le brevet US 3 831 679 et dans des conditions comparables on décrit des dispersions micellaires destinées à être injectées dans des puits de production de pétrole. Ces compositions sont constituées d'hydrocarbure, d'acide chlorhydrique ou fluorhydrique concentré d'un tensio-

5 actif de type sulfonate et d'un cosurfactant :

- hydrocarbure : 25 à 75 %
- acide concentré : 5 à 10 %
- surfactant : 10 à 40 %

10 - cosurfactant : 5 à 40 %

les préparations présentent deux inconvénients majeurs. Tout d'abord l'acide introduit dans la composition n'est pas conservé tel quel dans son intégralité puisqu'il réagit sur le tensio-actif de type sulfonate ; de plus ces formulations s'accompagnent généralement de précipitation d'une 15 phase solide les rendant inutilisables pour la plupart des applications envisageables.

Le problème de la recherche de microémulsions d'acides forts, thermodynamiquement stables, dans lesquelles le tensio-actif, le co-tensio actif ne réagiraient pas avec l'acide (de telle sorte que la composition du milieu réactionnel de départ ne soit pas modifiée par la réaction acide-tensio actif), restait donc posé.

La présente invention apporte une solution à cette technique ; elle permet la préparation de microémulsions stables dans les conditions d'acidité du milieu à traiter, même lorsque la concentration en acide du 25 milieu est forte, voire même lorsque cette phase est constituée par de l'acide pur.

Le procédé de préparation des microémulsions suivant l'invention, qui consiste à mélanger un ou plusieurs composés hydrophobes avec de l'acide, un agent tensio-actif, un co-tensio actif et éventuellement 30 d'autres adjuvants, est caractérisé en ce que l'agent tensio-actif est un composé cationique inactif vis à vis des acides.

Parmi les agents tensio-actifs cationiques inactifs vis à vis des acides, et à titre d'exemples non limitatifs voici quelques composés qui conviennent en tant qu'émulsifiants pour l'obtention de microémulsions 35 d'acides forts ; les ammoniums quaternaires, les composés aminés généra-

teurs d'ammoniums quaternaires, les sulfoniums. Parmi les ammoniums quaternaires on peut citer, sans que cette liste soit limitative : sels de mono alkyl triméthyl ammonium, sel de dialkyl diméthyl ammonium, sels de trialkyl méthyl ammonium, sels d'alkyl benzyl diméthyl ammonium, halogénures de benzyl alkyl ammonium, halogénures d'alkyl pyridinium, dans les-
5 quels le radical alkyle contient de 6 à 24 atomes de carbone, ce radical pouvant être particulièrement : capryle, dodécyle, tétradécyle, hexadécyle, octadécyle, cétyle, stéaryle, cocoyle, dodécyl-benzyle, dodécyl-phényle, isohexadécyle, oléyle, palmitoyle ; il peut provenir d'un suif (hydrogéné-
10 ou non), du soja, du coprah.

Les sels d'ammonium quaternaires peuvent être des halogénures (chlorure, bromure), des sulfates, perchlorates, phosphates et autres sels. Parmi les composés aminés qui conviennent comme composés tensio-actifs cati-
15 niques on peut citer : les sels d'amines primaires, secondaires, ter- tiaires dont le groupement alkylique est identique à celui des ammoniums quaternaires décrits plus haut, les amines oxyéthylées : amines, diamines oxyéthylées contenant de 2 à 20 groupements oxyde d'éthylène, les groupements alkyles étant les mêmes que ceux qui sont décrits plus haut.

Parmi les sels de sulfonium on peut indiquer : sels de trialkyl sulfoniums dont l'un au moins des alkyles contient de 12 à 20 atomes de carbone, tel que le méthosulfate de diméthyl sulfonium, l'hydrogénosulfate de méthyl dioctadécyl sulfonium.

Le coagulant tensio-actif suivant l'invention peut être choisi parmi ceux de l'art connu, ils sont choisis notamment dans la classe des alcools, cétones, éthers, diols, éthers de glycérol, sels d'acides organiques (sulfonates, sulfates, carboxylates), glycéril éther sulfonates, alcalo-amides, mono et diesters phosphoriques, sulfoxydes, sels d'amines, sels de bases organiques quaternaires.

Les agents tensio-actifs suivant l'invention peuvent s'appliquer aux différents hydrocarbures connus tels que : paraffines, oléfines, naphtènes aryles et autres hydrocarbures, ceux qui constituent les pétroles bruts ou des fractions de distillation de ces derniers ; ils s'appliquent également aux hydrocarbures issus de la distillation de la houille.

Les acides qui rentrent dans la composition des microémulsions d'acides forts selon l'invention sont des acides minéraux tels que :

chlorhydrique, perchlorique, sulfurique, oléum, phosphorique, nitrique, bromhydrique, iodhydrique, fluohydrique, ou des complexes d'acides tels que $H_3PO_4 \cdot BF_3$; $BF_3 \cdot H_2O$.

A titre d'exemples d'application du procédé suivant l'invention 5 on peut citer : l'extraction liquide-liquide des cations métalliques en hydrométallurgie ; un tel procédé peut s'appliquer par exemple à l'extraction de l'uranium dans l'acide phosphorique concentré, ou dans les solutions de lixiviation sulfurique ou chlorhydrique ; le procédé de la micro-émulsion permet une très grande augmentation de l'interface des deux phas 10 es ce qui conduit à une vitesse d'extraction des métaux considérablement accrue. Le procédé suivant l'invention favorise également différentes synthèses chimiques telles que celles qui sont catalysées par des acides protoniques : réaction d'alkylation (par exemple alkylation du benzène en éthyl benzène) d'hydrolyse (des esters gras par exemple), d'estérification, 15 de transestérification, de polymérisation, d'isomérisation (par exemple du n-butane en isobutane), de carboxylation (par exemple de l'isobutène en acide pivalique). Le procédé suivant l'invention peut s'appliquer à la catalyse polyphasique, aux dispersions d'acides dans des solvants organiques (par exemple stimulation des puits de production, notamment 20 pour des gisements calcaires. L'invention peut également s'appliquer pour des réactions chimiques entre les acides et des produits organiques telle que la sulfonation, la sulfatation.

Contrairement à ce qui a été suggéré dans les brevets US 3 467 188, US 3 474 865, US 3 754 599, les acides forts ne se comportent pas du point de vue de l'obtention des microémulsions comme de simples électrolytes comme par exemple le chlorure de sodium. En effet, quand la force ionique augmente, et en présence d'une quantité d'agents co-tensio actifs insuffisante pour obtenir une seule phase microémulsion on passe successivement dans le cas de sels minéraux : d'un système constitué 30 d'une microémulsion dans la phase aqueuse en équilibre avec le composé hydrophobe (système I selon la terminologie introduite par WINSOR et décrite par exemple dans "Solvent properties of amphiphilic compounds", édition BUTTERWORTHS, Londres, 1954), à un système constitué d'une micro-émulsion en équilibre simultané avec le composé hydrophobe et la phase 35 aqueuse (système III selon WINSOR) ; puis, pour des salinités

élevées à un système constitué d'une microémulsion d'eau dans l'huile en équilibre avec la phase aqueuse (Système II selon WINSOR).

Dans le cas des systèmes proposés selon l'invention on observe un comportement strictement inverse, à savoir que au delà d'une concentration

- 5 en acide de l'ordre de 1 % on obtient des microémulsions d'acide dans l'huile en équilibre avec l'acide (Système II), puis lorsque la concentration de l'acide augmente on obtient des microémulsions d'acide en équilibre simultané avec le composé hydrophobe et la phase aqueuse, puis pour des concentrations en acide plus fortes, des microémulsions d'huile dans
- 10 l'acide en équilibre avec la phase huileuse.

Ces constatations indiquent clairement que les règles de formulation des microémulsions s'appliquant aux solutions d'électrolytes traditionnelles ne peuvent être appliquées avec succès pour l'obtention de microémulsions d'acides minéraux concentrés.

- 15 Selon les domaines d'application, les types de réaction et le résultat recherché, il y a avantage à utiliser soit une microémulsion d'acide dispersée dans l'huile en équilibre avec une phase acide : (c'est ce qui est appelé WINSOR II), soit une microémulsion d'huile dans l'acide en équilibre avec une phase organique (WINSOR I), soit une microémulsion
- 20 en équilibre simultanée avec la phase organique et la phase acide (WINSOR III).

Ces différents types de microémulsions sont obtenus selon la nature et les proportions de leurs composants. Les natures et quantités d'huile, d'acide, de tensio-actifs et co-tensio actifs nécessaires pour

- 25 obtenir des microémulsions d'acides ne sont pas indifférents. Il existe pour des conditions données (nature de l'hydrocarbure, du tensio-actif et du co-tensio actif, température...) une concentration en acide optimale permettant d'obtenir une microémulsion avec des quantités minimales de tensio-actif. De même pour un acide de nature et de concentration donnée,
- 30 il est possible de choisir la nature du tensio-actif et/ou du co-tensio actif, ou encore, la nature de l'hydrocarbure de telle façon que l'on obtienne une microémulsion et que la quantité de tensio-actif nécessaire soit minimale.

L'hydrocarbure est un composé organique insoluble dans l'eau à

- 35 disperser avec l'acide ; il est caractérisé par le nombre d'atomes de

carbone de l'alcane équivalent (ou NCAE).

La force optimale de l'acide permettant d'obtenir des microémulsions dépend des paramètres suivants : la nature de l'hydrocarbure caractérisé par son équivalent en alcane, la nature et la concentration du co-tensio actif, la nature de l'acide, la nature et la concentration du tensio-actif cationique, la température, et les proportions relatives entre l'acide et le composé hydrophobe.

Il n'est pas possible d'indiquer à priori la quantité de tensio-actif à employer dans chaque cas ; les microémulsions suivant l'invention sont réalisables dans un large domaine de proportion hydrocarbure/eau plus ou moins acide. L'invention permet d'obtenir des microémulsions contenant de faibles quantités de tensio-actifs et de co-tensio actif dans une large gamme d'acidités allant de 1 % en poids d'acide minéral fort à l'acide pur et même à de l'acide enrichi en anhydride d'acides tels les oléums ou des acides phosphoriques enrichis en P₂O₅.

Pour un acide de nature et de concentration données on peut trouver pour chaque composé hydrophobe caractérisé par le nombre de carbone de l'alcane équivalent (NCAE) un couple tensio-actif cationique, co-tensio actif permettant d'obtenir des microémulsions en utilisant des quantités minimales d'agents tensio-actifs.

Il a été montré dans le cadre de la présente invention qu'il existe une relation linéaire entre la logarithme de la concentration de l'acidité optimale et le nombre d'atomes de carbone de l'alcane équivalent (NCAE), la nature et la concentration de l'agent tensio-actif, la nature et la concentration de l'alcool utilisé comme tensio-actif.

Pour une même famille d'agents tensio-actifs cationiques la masse moléculaire joue un grand rôle. Elle est comprise entre 250 et 800 et mieux entre 350 et 600 dans le cas de tensio-actifs non éthoxylés. Elle peut être supérieure à ces valeurs dans le cas de tensio-actifs éthoxylés ou propoxylés.

Les exemples suivants non limitatifs illustrent la facilité à obtenir selon ces règles des microémulsions d'acides forts dans une très large gamme de concentrations.

Ces exemples sont constitués par des séries de préparations de microémulsions dans lesquelles on fait varier les natures du tensio-actif,

du co-tensio actif, du composé hydrophobe et de l'acide. Ils permettent de constater qu'un acide concentré demande pour l'obtention d'une microémulsion l'utilisation d'un tensio-actif plus lipophile ou de masse moléculaire plus élevée pour une même structure, ou un co-tensio actif plus hydrophobe qu'un acide de concentration plus faible. Pour obtenir une microémulsion avec un acide plus dilué il faut utiliser un hydrocarbure dont l'équivalent en alcane est plus grand que celui qui serait utilisé pour obtenir une microémulsion avec un acide moins dilué.

EXEMPLE 1

10 On mélange à 20°C sous une légère agitation 4,2 g d'acide phosphorique titrant 43 % de H_3PO_4 et 4,1 g d'heptane ; en ajoutant 0,52 g de bromure de tétradécylméthyl ammonium comme tensio-actif et 1 g d'éthyl-2 hexanol comme co-tensio actif, on obtient une microémulsion.

EXEMPLE 2

15 On mélange à 20°C sous légère agitation 2 g d'acide phosphorique titrant 22 % de H_3PO_4 et 2 g de tétradécane ; en ajoutant 2,25 g de monoamine oxyéthylénée contenant 11 oxydes d'éthylène (dénommée commercialement NORAMOX S11 par la Société CECA) et 2,25 g d'isopentanol, l'ensemble se présente sous forme de microémulsion.

EXEMPLE 3

On dissout 10 g de P_2O_5 dans 100 g d'acide phosphorique concentré. On disperse sous forme de microémulsion 2 g de cette préparation acide et 2 g de décane à l'aide de 1,1 g de chlorure de diméthyl distéarylammamonium utilisé comme tensio-actif, et de 1,1 g d'éthyl-2 hexanol utilisé comme co-tensio actif.

EXEMPLE 4

On obtient une microémulsion en mélangeant à 20°C sous légère agitation 18,3 % d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique de titre pondéral 17,5 %, 46,9 % de gas oil, 17,4 % de chlorure de tétradecyl triméthyl ammonium et 17,4 % d'éthyl-2 hexanol.

EXEMPLES 5 A 10

Les résultats du tableau qui suit ont été obtenus par mélange à 20°C sous légère agitation d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de titre pondéral 0,15, de dodécane, de bromure de cétyl triméthyl ammonium comme tensio-actif et d'un mélange d'éthyl-2 hexanol et

d'isobutanol comme co-tensio actif. Le rapport pondéral eau acidulée/dodécane est égal à 4 ; le rapport pondéral co-tensio actif/tensio-actif est égal à 1. On fait varier le rapport des co-tensio actifs éthyl-2 hexanol/isobutanol, et l'on indique dans le tableau la quantité en % en 5 poids de tensio-actif (donc celle de co-tensio actif) pour obtenir dans les meilleures conditions une microémulsion stable.

TABLEAU I

	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10
Ethyl-2 hexanol isobutanol	0	0,5	1	2	3	4
TA % poids de cétyl triméthyl ammonium	18,3	9,1	6,5	4,9	6,1	21,1

15 D'après ce tableau on constate que le choix des concentrations et le rapport des co-tensio actifs entre eux ont une grande influence sur les proportions de tensio-actifs qu'il est nécessaire d'introduire pour obtenir des microémulsions stables.

EXEMPLE 11

20 On mélange 5,5 g d'acide chlorhydrique titrant 15 % en poids d'HCl avec 15 g de gas oil en présence de 2,8g de chlorure de tétradécytriméthyl ammonium, de 0,94 g d'éthyl-2 hexanol et de 3,3 g de dodecanol. On obtient une microémulsion stable entre 0° et 100°C.

EXEMPLE 12

25 On procède comme dans l'exemple précédent en utilisant :

- 5 g d'acide chlorhydrique titrant 15 %
- 15 g de gas oil
- 20 g de bromure de tétradecyl triméthyl ammonium
- 2,35 g d'éthyl-2 hexanol et
- 30 - 1,06 g de décanol

L'émulsion obtenue est stable entre 50 et 60°C.

EXEMPLE 13

On mélange 2 g d'acide sulfurique 18N et 2 g de décane avec 3,85 g d'éthyl-2 hexanol et 3,8 g de chlorure de distéaryl diméthyl ammonium. Le 35 produit obtenu se présente sous forme d'une émulsion stable.

EXEMPLE 14

On mélange 3,2 g d'oléum à 25 % de SO_3 , 3,2 g de décane, 2,1 g de chlorure de distéaryl diméthyl ammonium utilisé comme tensio-actif et 2,1g d'éthyl-2 hexanol utilisé comme co-tensio actif. On agite légèrement pour 5 mélanger les produits. On obtient une microémulsion stable.

EXEMPLE 15

Dans cet exemple il est montré que le couple $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ qui est un catalyseur acide de LEWIS et utilisé pour des réactions telles que l'alkylation, l'isomérisation, la carbonylation, etc..., peut être mis 10 sous forme de microémulsions.

1,6 g d'un mélange constitué par 21 % en poids de H_3PO_4 , 55 % de BF_3 et 24 % d'eau, est additionné de 1,6 g d'heptane. Ce mélange est mis sous forme de microémulsion par l'addition sous légère agitation de 2,7 g de chlorure de dialkyl diméthyl ammonium (dénommé commercialement 15 NORAMNIUM M14 par la Société CECA), comme tensio-actif, et 1,3 g d'isobutanol comme co-tensio actif, les dialkyls étant des C_{14} moyens.

EXEMPLES 16 A 22 - Influence de l'acidité

Ces exemples indiquent les quantités de tensio-actif qu'il est nécessaire d'utiliser en fonction de la teneur en acide du milieu. Les 20 résultats montrent que cette quantité n'est pas proportionnelle à la teneur en acide, mais qu'il y a un point d'acidité optimale.

Les essais sont réalisés dans les conditions suivantes : on mélange à une température de 20°C, de l'acide sulfurique, avec de l'heptane, et on ajoute du chlorure de dialkyl diméthyl ammonium NORAMNIUM M14 (CECA) 25 comme tensio-actif et de l'isobutanol comme co-tensio actif. Le rapport pondéral $\text{SO}_4\text{H}_2/\text{heptane}$ est égal à 1, celui du co-tensio actif/tensio-actif est égal à 5. On fait varier le titre en acide sulfurique.

TABLEAU II

ESSAIS	16	17	18	19	20	21	22
Teneur en acide : % en poids	0	25	40	50	65	75	100
% en poids de tensio-actif dans la microémulsion	34,5	34,1	28,3	25,2	32,8	34,6	37,2

EXEMPLES 23 A 27 - Influence du rapport HC/acide

Ces exemples ont pour but d'étudier l'influence du rapport hydrocarbure/acide sur la quantité de tensio-actif à rajouter pour obtenir une microémulsion. On constate que l'on passe de façon continue des microémulsions huile dans l'acide à des microémulsions d'acide dans l'huile.

Les essais sont réalisés dans les conditions suivantes : on mélange à une température de 20°C de l'acide chlorhydrique de titre pondéral 0,15 et du dodécane ; on ajoute du bromure de cétyl triméthyl ammonium comme tensio-actif et un mélange d'éthyl-2 hexanol et d'isobutanol comme co-tensio actif. Le rapport pondéral tensio-actif/co-tensio actif est égal à 1 et le rapport pondéral isobutanol/éthyl-2 hexanol est égal à 1/3. On fait varier le rapport acide/dodécane. Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant.

TABLEAU III

ESSAIS	23	24	25	26	27
Acide/dodécane	0,05	0,42	1	2	10
% de tensio-actif à rajouter pour obtenir une microémulsion	5,6	9,7	10	7,1	3,4

EXEMPLES 28 A 32

Ces exemples ont pour but de montrer que si l'on a fait le choix d'un système tensio-actif (tensio-actif et co-tensio actif) et d'une concentration en acide il existe un hydrocarbure préféré permettant d'obtenir des microémulsions avec une quantité minimale de tensio-actif.

A 20°C on émulsifie des hydrocarbures aliphatiques avec de l'acide phosphorique titrant 38,5 % d'anhydride phosphorique dans le rapport 1/1 à l'aide d'un mélange 1/1 d'isobutanol et de NORAMNIUM M14 (CECA) et on note la quantité minimale nécessaire pour obtenir une microémulsion.

TABLEAU IV

ESSAIS	28	29	30	31	32
ALCANE	OCTANE	DECANE	DODECANE	TETRA-DECANE	HEXA-DECANE
% de tensio-actif à rajouter pour obtenir une microémulsion	21,3	19,2	22,5	27	30,2

EXEMPLES 33 A 36

10 Les exemples suivants montrent que l'on peut obtenir des micro-émulsions d'acides avec des ammoniums quaternaires comportant une ou plusieurs chaînes grasses.

15 A 20°C on émulsifie un mélange 1/1 de tétradécane et d'acide phosphorique titrant 46,2 % de P_2O_5 à l'aide d'un mélange 1/1 d'isopentanol et
15 d'ammonium quaternaire et repère la quantité minimale de tensio-actif nécessaire pour obtenir une microémulsion.

TABLEAU V

ESSAIS	AMMONIUM QUATERNNAIRE	% de tensio-actif à rajouter pour obtenir la microémulsion
33	Chlorure d'alkyl triméthyl ammonium (NORAMMIUM M ₂ C) (M = 460) alkyl = C ₁₂ moyen	25,3
34	Chlorure d'hexadécyl benzyl diméthyl ammonium (M = 414)	25,3
35	Bromure de lauryl benzyl diméthyl ammonium (M = 358)	31,8
36	Chlorure de trioctyl méthyl ammonium (M = 406)	37,3

EXEMPLES 37 A 40

Ces exemples décrivent des conditions d'obtention de systèmes de type II selon WINSOR dans lesquels une microémulsion d'acide dans le composé hydrophobe est en équilibre avec la phase acide.

EXEMPLES 37 A 40

Ces exemples décrivent des conditions d'obtention de systèmes de types II selon WINSOR dans lesquels une microémulsion d'acide dans le composé hydrophobe est en équilibre avec la phase acide.

5 EXEMPLE 37

On mélange 55 g d'acide phosphorique à 34,5 % de P_2O_5 avec 10 g de dodécane en présence de 17,5 g d'isobutanol et 17,5 g de tensio-actif cationique NORAMIUM M2C commercialisé par CECA.

On obtient à l'équilibre une phase supérieure de 80 g qui est une 10 microémulsion de solution chlorhydrique dans le dodécane, en équilibre avec 20 g d'une phase inférieure qui est une solution d'acide dans l'eau.

EXEMPLE 38

15 200 g d'acide phosphorique à 31 % de P_2O_5 sont mélangés à 40 g de kérrosène en présence de 1,2 g d'ester phosphorique de di-éthyl-2 hexyl), de 5 g de décanol et de 5 g de bromure de diméthyl lauryl benzyl ammonium comme tensio-actif.

A 50°C on obtient un système biphasique constitué d'une microémulsion occupant 81 ml en équilibre avec une phase aqueuse occupant 124 ml.

EXEMPLE 39

20 200 g d'acide phosphorique titrant 31 % de P_2O_5 sont mélangés à une solution de 0,2 g d'ester pyrophosphorique d'octyle (OPPA) dans 40 g de kérrosène en présence de 5 g de chlorure de tricapryl méthylammonium et de 5 g d'éthyl-2 hexyl.

A 50°C on obtient deux phases en équilibre. La couche inférieure 25 acide occupe un volume de 138 ml alors que la microémulsion qui se sépare dans la partie supérieure occupe 66 ml.

EXEMPLE 40

30 En mélangeant 3 g d'acide phosphorique à 50,6 % de P_2O_5 à 3 g de décane en présence de 1,35 g d'éthyl-2 hexanol et 0,65 g de bromure de cétyl triméthyl ammonium on obtient dans la phase supérieure une microémulsion occupant 8,2 ml en équilibre avec une phase acide n'occupant plus que 0,1 ml.

EXEMPLES 41 A 43

35 Microémulsion en équilibre avec une phase organique (Système I selon la terminologie de WINSOR).

EXEMPLE 41

- On mélange 3 g d'acide phosphorique pur et 3 g de décane avec 13,5 g d'éthyl-2 hexanol et 0,65 g de NORAMIUM M2C (CECA). On a en équilibre une phase supérieure organique mesurant 2 ml et la microémulsion (phase inférieure) mesurant 6,6 ml.

EXEMPLE 42

- On mélange 8,5 g d'acide sulfurique de teneur 80,7 %, 8,5 g d'octane et 0,75 g d'isopentanol et 0,75 g de NORAMIUM M2C (CECA). On a en équilibre une phase supérieure organique mesurant 11,5 ml et la microémulsion (phase inférieure) mesurant 7,5 ml.

EXEMPLE 43

On mélange 3 g d'acide phosphorique à 36 % en P_2O_5 , 3 g de décane avec 1,35 g d'éthyl-2 hexanol et 0,65 g de bromure de cétyl triméthyl ammonium. On observe deux phases :

- 15 - supérieure : organique 1,3 ml
 - inférieure : microémulsion 7,6 ml

EXEMPLES 44 A 46

Microémulsion en équilibre simultané avec une phase acide et une phase organique (Système III selon la terminologie de WINSOR)

20 EXEMPLE 44

On mélange :

- 200 g H_3PO_4 à 31 % en P_2O_5
- 40 g kérósène
- 1,2 g ester phosphorique du di-éthyl-2 hexyl)
- 25 - 3,0 g décanol
- 2,0 g éthyl-2 hexanol
- 5,0 g BR 1244 (SEPPIC)

A 50°C on obtient en équilibre :

- | | |
|--|--------|
| - une couche inférieure acide mesurant | 110 ml |
| 30 - une couche intermédiaire (microémulsion) mesurant | 49 ml |
| - une couche supérieure organique mesurant | 52 ml |

EXEMPLE 45

- On mélange 5 g d'acide chlorhydrique de teneur pondérale 12 % à 5 g d'octane et 0,30 g d'isopentanol et 0,30 g de NORAMIUM M2C (CECA). On observe une phase intermédiaire (microémulsion) de 1,2 ml.

14

EXEMPLE 46

On mélange 5 g d'acide sulfurique de teneur 78,4 % à 5 g d'octane et 0,25 g d'isopentanol et 0,25 g de NORAMITUM M2C (CECA). On observe une phase intermédiaire (microémulsion) de 1,1 ml.

5

10

15

20

25

30

35

REVENDICATIONS

- 1.- Procédé de préparation de microémulsions entre une phase acide et une phase hydrophobe dans lequel le milieu est additionné d'un agent tensio-actif et d'un co-tensio actif, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif utilisé conjointement avec l'acide est cationique.
- 5 2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif cationique est un sel d'ammonium quaternaire.
- 3.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif cationique est un sel d'amine.
- 10 4.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif cationique est un sulfonium.
- 5.- Procédé suivant l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que les radicaux alkyles des sels d'ammoniums quaternaires contiennent de 6 à 24 atomes de carbone, et en ce que au moins l'un des alkyles 15 contient de 12 à 20 atomes de carbone.
- 6.- Procédé suivant l'une des revendications 1, 2 ou 5, caractérisé en ce que le sel d'ammonium quaternaire peut être halogénure, sulfate, perchlorate, phosphate et autres sels.
- 7.- Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les sels d'amines sont primaires, secondaires, tertiaire, et les groupements alkyles sont ceux qui sont définis dans la revendication 5.
- 20 8.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la phase acide est constituée par un acide minéral pur tels que : chlorhydrique, perchlorique, sulfurique, oléum, phosphorique, nitrique, bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique ou des complexes d'acides tels que $H_3PO_4BF_3$,
 BF_3H_2O .
- 9.- Procédé suivant l'une des revendications 1 et 8, caractérisé en ce que l'un de ces acides peut être utilisé sous forme aqueuse, à des concentrations de 2 % à 100 % et mieux de 10 % à 100 %.
- 30 10.- Microémulsion d'une phase acide avec une phase hydrophobe, renfermant un tensio-actif et un co-tensio actif, caractérisé en ce que le tensio-actif est cationique : sels ammoniums quaternaires, sels d'amines, sulfoniums.
- 35 11.- Applications des microémulsions suivant l'une des revendications 1 à 10, caractérisées en ce qu'elles sont utilisées dans toutes les

réactions hétérogènes constituées par une phase acide et une phase hydrophobe.

12.- Application des microémulsions suivant la revendication 11, à l'obtention soit de microémulsion d'acide dispersé dans l'huile en 5 équilibre avec une phase acide, soit de microémulsion d'huile dans l'acide en équilibre avec une phase organique, soit de microémulsion en équilibre simultané avec la phase organique et la phase acide.

13.- Applications suivant la revendication 12, caractérisées en ce que les microémulsions sont utilisées dans les domaines suivants : 10 acidification ménagée (nettoyage, décapage, stimulation des puits de production de pétrole, fracturation), extraction liquide-liquide des cations métalliques en milieu acide dans les procédés hydrométallurgiques, réactions chimiques entre une phase acide et d'autres produits non miscibles (sulfonation, sulfatation), catalyse protonique (hydrolyse, isomérisation, 15 alkylation).