

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 82 04026

⑤④ Procédé d'extraction de pétrole à l'aide de CO₂ adapté au réservoir.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). E 21 B 43/25; B 01 F 17/42; E 21 B 43/22.

②② Date de dépôt 10 mars 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 12 mars 1981, n° 243.164.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 37 du 17-9-1982.

⑦① Déposant : SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ BV, résidant aux Pays-Bas.

⑦② Invention de : Scott Lee Wellington.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne un procédé d'extraction de pétrole par poussée de fluide qui utilise une injection de CO_2 , d'un agent tensio-actif et d'eau dans un réservoir de pétrole souterrain. Plus particulièrement, elle concerne un tel procédé dans lequel l'agent tensio-actif choisi pour utilisation est un membre particulier d'une classe d'agents tensio-actifs qui sont chimiquement relativement très stables et qui sont tolérants pour les sels, l'agent choisi convenant particulièrement bien pour utilisation dans le réservoir à traiter.

De nombreux brevets ont été délivrés concernant des matières et des techniques se rapportant à un procédé d'extraction de pétrole qui utilise une injection de CO_2 , d'un agent tensio-actif et d'eau. Les brevets des E.U.A. N° 2 226 119 (dépôt : 6.3.1940 ; inventeurs : Melvin de Groote, Bernhard Keiser ; publication 24.12.1940) ; 2 233 381 (dépôt : 6.3.1940 ; inventeurs : Melvin de Groote, Bernhard Keiser ; publication : 25.2.1941) et 2 233 382 (dépôt : 6.3.1940 ; inventeurs : Melvin de Groote, Bernhard Keiser ; publication : 25.2.1941) décrivent des agents tensio-actifs alcooliques ou phénoliques polyalcoxylés qui sont généralement utiles dans des procédés d'extraction de pétrole par poussée de fluides liquides aqueux. Le brevet des E.U.A. N° 2 623 596 (dépôt : 16.5.1950 ; inventeurs : Leonidas P. Whorton, Alvin B. Dyes ; publication : 30.12.1952) indique qu'une extraction accrue de pétrole peut être obtenue par un procédé par poussée de fluide qui injecte CO_2 sous forte pression. Le brevet des E.U.A. N° 3 065 790 (dépôt : 22.11.1957 ; inventeur : LeRoy W. Holm ; publication : 27.11.1962) indique que, dans un procédé par poussée de fluide, on peut augmenter l'efficacité en fonction du coût de CO_2 sous forte pression en injectant un bouchon du CO_2 en avant d'un fluide de poussée meilleur marché. Le brevet des E.U.A. N° 3 330 346 (dépôt : 27.1.1965 ; inventeurs : William

L. Jacobs, George G. Bernard ; publication : 11.7.1967)
indique qu'à peu près n'importe quel procédé de formation
de mousse dans un réservoir peut être amélioré en uti-
lisant comme agent tensio-actif un sulfate d'alcool poly-
5 alcoxylé d'un alcool contenant de 10 à 16 atomes de car-
bone. Le brevet des E.U.A. N° 3 342 256 (dépôt : 17.4.
1964 ; inventeurs : George G. Bernard, LeRoy W. Holm ;
publication : 19.9.1967) indique que, dans un procédé par
poussée de fluide, l'efficacité de déplacement du pétrole
10 par un bouchon de CO₂ peut être accrue en incluant de
l'eau et un agent tensio-actif moussant dans ce bouchon.
Le brevet des E.U.A. N° 3 529 668 (dépôt 24.7.1968 ;
inventeur : George G. Bernard ; publication : 22.9.1970)
indique que, dans un procédé par poussée de fluide, on
15 peut augmenter l'efficacité d'un bouchon de mousse de CO₂
en le déplaçant avec des bouchons alternés de gaz et de
liquide dosés de manière spécifique. Le brevet des E.U.A.
N° 4 088 190 (dépôt 10.2.1977 ; inventeurs : Paul W.
Fischer, LeRoy W. Holm, David S. Pye ; publication :
20 9.5.1978) indique que, dans un procédé par poussée de
fluide, on peut augmenter la stabilité à la chaleur et la
durabilité d'une mousse de CO₂ en utilisant un agent
tensio-actif sulfoacétate d'alcoyle. Le brevet des E.U.A.
N° 4 113 011 (dépôt : 7.3.1977 ; inventeurs : George G.
25 Bernard, LeRoy W. Holm ; publication : 12.9.1978) indique
que dans une poussée par mousse de CO₂, les problèmes de
faible tolérance des sels qui sont typiques tant des
sulfates tensio-actifs d'alcools polyalcoxylés contenant
de 10 à 16 atomes de carbone recommandés par le brevet
30 des E.U.A. N° 3 330 346 que des agents tensio-actifs du
type sulfoacétate d'alcoyle recommandés par le brevet des
E.U.A. N° 4 088 190 peuvent être évités en utilisant un
agent tensio-actif sulfate d'un alcool polyalcoxylé con-
tenant seulement 8 ou 9 atomes de carbone et en injectant
35 cet agent tensio-actif en avant du CO₂.

La présente invention concerne un procédé par poussée de fluide amélioré par CO_2 et un agent tensio-actif aqueux pour déplacer le pétrole dans un réservoir et/ou pour extraire le pétrole d'un réservoir souterrain contenant du pétrole et de la saumure qui est capable d'emprisonner le fluide à une pression à laquelle CO_2 est au moins essentiellement liquide.

Tout d'abord, on choisit un agent tensio-actif alcoolique ou phénolique polyalcoxylé. L'agent tensio-actif choisi est un agent qui présente certaines propriétés quand (a) il est mélangé avec un pétrole et de la saumure ayant des propriétés physiques et chimiques qui sont au moins sensiblement équivalentes à celles du pétrole et de la saumure du réservoir et (b) l'opération de mélange est effectuée sensiblement à la température du réservoir et à une pression à laquelle CO_2 est au moins essentiellement liquide. Dans une telle situation, l'agent tensio-actif choisi est capable de former des dispersions homogènes sensiblement uniformes et relativement stables de chacun des types suivants : (1) CO_2 dispersé dans une solution d'agent tensio-actif dans la saumure, (2) CO_2 et pétrole dispersés dans une solution d'agent tensio-actif dans la saumure et (3) CO_2 et une solution d'agent tensio-actif dans la saumure dispersés dans le pétrole.

En deuxième lieu, on fait circuler un fluide entre des emplacements d'injection et de production dans le réservoir à une vitesse fournissant à la fois une pression qui au moins liquéfie essentiellement CO_2 et une vitesse d'écoulement appropriée à laquelle la mobilité du fluide est au moins sensiblement égale à celle de la saumure du réservoir.

En troisième lieu, tout en maintenant sensiblement la même vitesse de circulation, on inclut dans le fluide qui entre des portions de l'agent tensio-actif choisi, des portions de CO_2 et des portions d'une saumure ayant des

propriétés physiques et chimiques au moins sensiblement équivalentes à celles de la saumure du réservoir. La succession et les volumes de ces portions sont prévus de manière qu'avant l'entrée dans le réservoir, ou au moins
5 peu après cette entrée, le CO_2 soit dispersé de façon sensiblement homogène dans une solution d'agent tensio-actif dans la saumure.

En quatrième lieu, on continue l'injection du CO_2 , de l'agent tensio-actif et de la saumure jusqu'à ce que le
10 volume de la dispersion résultante de CO_2 dans une solution d'agent tensio-actif dans la saumure soit au moins suffisant pour former un banc assez gros pour être capable de rester sensiblement intact durant son déplacement entre les emplacements d'injection et de production dans le
15 réservoir.

Finalement, on continue la circulation de fluide entre les emplacements d'injection et de production dans le réservoir afin de pousser le pétrole dans l'emplacement de production.

20 L'invention va maintenant être décrite plus en détail à titre d'exemple avec référence au dessin, où :

Les figures 1, 2 et 3 sont des illustrations schématiques des trois types de dispersions mentionnés ci-dessus. Chacune des figures 1, 2 et 3 représente schématiquement
25 une cellule d'observation, chaque cellule contenant trois couches fluides superposées. La couche supérieure de chaque cellule est constituée de CO_2 liquide et la couche inférieure est une solution d'agent tensio-actif dans la saumure. L'agent tensio-actif est indiqué par le signe "+".
30 La couche intermédiaire de la figure 1 est constituée d'une solution d'agent tensio-actif contenant des gouttelettes de CO_2 (indiquées par le signe "o"). La couche intermédiaire de la figure 2 contient en outre des gouttelettes de pétrole (indiquées par le signe "o" hachuré). Enfin, la
35 couche intermédiaire de la figure 3 contient des

gouttelettes de CO_2 entourées par une couche mince de solution d'agent tensio-actif, et dispersées dans une solution de CO_2 dans le pétrole.

De plus, les figures 4 à 6 sont des illustrations
5 de graphiques de saturation en pétrole (en % du VP) en fonction de la quantité de fluide (en VP) injectée dans des carottes de formation souterraine contenant du pétrole.

Les figures 7 et 8 sont des illustrations de graphiques de pression différentielle (en atm.) en fonction
10 de la quantité de fluide injectée (en VP) dans des carottes de formation souterraine contenant du pétrole.

Comme indiqué par les références mentionnées ci-dessus, on pensait jusqu'à présent que, dans un procédé par poussée de mousse amélioré par CO_2 et un agent tensio-actif aqueux pour l'extraction de pétrole, on devait
15 utiliser divers types d'agents tensio-actifs ou de modes opératoires. Par exemple, pour éviter des problèmes dus à une insensibilité insuffisante de la mousse à la pression ou à la température du réservoir, ou à l'acidité produite par CO_2 , ou à la salinité de la saumure du réservoir,
20 ou à la longue durée du procédé, etc., l'agent tensio-actif devait être un sulfate d'un alcool polyalcoxylé contenant 8 ou 9 atomes de carbone et devait être injecté sous la forme d'une solution aqueuse précédant le CO_2 . Mais
25 il est connu que de tels agents tensio-actifs sulfates d'alcools sont chimiquement relativement instables dans des réservoirs souterrains contenant de l'eau ayant des températures aussi élevées que de 65°C . A de telles températures, ces agents tensio-actifs sont hydrolysés relativement rapidement en alcools et en acide qui ont bien
30 moins d'activité interfaciale.

On a maintenant découvert que, pour un réservoir particulier et les propriétés physiques et chimiques du pétrole et de la saumure qu'il contient, en opérant comme
35 décrit ici, un agent tensio-actif qui est exceptionnellement

bien adapté pour utilisation dans ce réservoir peut être choisi parmi une classe d'agents tensio-actifs ayant une bien meilleure résistance à l'hydrolyse. Un tel agent tensio-actif est un agent tensio-actif alcoolique ou
5 phénolique polyalcoxylé qui est capable de former les trois types spécifiés ci-dessus de dispersions sensiblement homogènes en contact avec les fluides du réservoir et CO_2 essentiellement liquéfié à la température et à la pression du réservoir.

10 Avantageusement, la stabilité chimique de tout agent tensio-actif qui est ainsi choisi est notablement supérieure à celle des agents tensio-actifs de type sulfate d'alcool disponibles dans le commerce. De plus, les agents tensio-actifs ainsi choisis ont tendance à être également
15 tensio-actifs quand ils sont dissous à des concentrations économiquement faibles dans des saumures ayant des salinités comprises dans tout l'intervalle allant de celle de l'eau pratiquement douce à celles de solutions sensiblement saturées de sel. En outre, les agents tensio-
20 actifs ainsi choisis ont des capacités d'absorption sur les roches-magasin qui sont faibles par rapport à celles des agents tensio-actifs cationiques chimiquement stables tels que les agents tensio-actifs du type sulfonate de pétrole.

25 D'une manière inattendue, quand un agent tensio-actif qui est choisi comme spécifié ici est injecté de façon qu'il forme une dispersion de CO_2 dans une solution d'agent tensio-actif dans la saumure avant ou peu après l'entrée dans le réservoir, ce mode opératoire rend
30 possible d'atteindre et de maintenir un gradient de pression choisi dans la zone à travers laquelle le CO_2 est déplacé. Ce gradient de pression choisi peut aller d'une valeur sensiblement égale à celle produite par injection de la saumure exempte de CO_2 à une valeur d'environ 2 à 200
35 fois plus grande. Et, durant une opération d'extraction de

pétrole, on peut faire varier le gradient de pression par des ajustements relativement mineurs dans les concentrations et/ou les proportions des constituants des fluides injectés.

5 Les figures 1 et 3 sont des illustrations schématiques de l'aspect de chacun des trois types de dispersions qui peuvent être formées par un agent tensio-actif utilisable dans le présent procédé (quand cet agent tensio-actif est en contact avec les fluides à rencontrer dans le
10 réservoir dans les conditions du réservoir). Les aspects de ces dispersions sont facilement observables dans des regards en verre pour haute pression comme ceux d'un Daniel High Pressure Gauge avec regards des deux côtés pour permettre l'observation d'interfaces entre des fluides non miscibles.

15 Des essais en cellule d'observation du type suivant sont particulièrement utilisables pour déterminer si un agent tensio-actif alcoolique ou phénolique polyalcoylé particulier est utilisable pour un réservoir particulier. On maintient une cellule d'observation et son contenu
20 sensiblement à la température et la pression à utiliser dans le réservoir. On introduit dans la cellule d'observation une solution de l'agent tensio-actif et de la saumure à utiliser. La saumure utilisée doit être une portion de l'eau réellement présente dans le réservoir à traiter ou
25 une eau d'une salinité sensiblement équivalente. Le CO_2 et le pétrole à utiliser peuvent être introduits dans la cellule d'observation dans un ordre quelconque et doivent être identiques ou équivalents aux fluides à injecter ou rencontrés dans le réservoir.

30 Les figures 1 à 3 montrent les aspects de la dispersion produite quand on choisit un agent tensio-actif pour utilisation dans le réservoir de Wasson à une température d'environ 38 à 43°C et à une pression d'environ 63 à 212 bars. On met la cellule d'observation sous pression au moyen
35 de mercure en utilisant un multiplicateur de pression à

commande manuelle. On effectue les mesures de pression en utilisant un Heise Bourdon Tube Gauge étalonné. On introduit dans la cellule du CO_2 de qualité Coleman provenant de cylindres du commerce. La saumure utilisée (avec ou sans agent tensio-actif dissous) est une eau synthétique pour injection de Wasson (SWIW) et le pétrole utilisé est du pétrole brut de Wasson. Les propriétés physiques et chimiques de ces fluides sont indiquées dans les Tableaux 1 et 2.

10

TABLEAU 1Composition de l'eau synthétique pour injection de Wasson

	<u>Cations</u>	<u>Mg/litre</u>
	Na^+	75,9
	Ca^{++}	78,0
15	Mg^{++}	26,1
	Cl^-	138,3
	HCO_3^-	201,3
	CO_4^-	83,9

20

TABLEAU 2Pétrole brut de Wasson (WCO)Distribution de la volatilité

	<u>Nombre d'atomes de carbone</u>	<u>Point d'ébullition, °C à 760 mm</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
	4	0,5	0,8
25	5	36,1	1,5
	6	68,7	2,4
	7	98,4	5,2
	8	125,7	7,0
	9	150,8	6,6
30	10	174,1	5,3
	11	195,9	4,6
	12	216,3	4,1
	13	235,4	4,1
	14	253,6	3,8

TABLEAU 2 (suite)
Pétrole brut de Wasson (WCO)

	<u>Nombre d'atomes de carbone</u>	<u>Point d'ébullition, °C à 760 mm</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
5	15	270,6	3,5
	16	286,8	3,0
	17	301,8	3,1
	18	316,1	2,8
	19	329,7	2,4
10	20	342,7	2,1
	21	355,6	1,9
	22	367,6	1,8
	23	379,0	1,6
	24	389,9	1,4
15	25	400,4	1,3
	26	410,5	1,2
	27	420,2	1,2
	28	429,6	1,2
	29	438,6	1,0
20	30	447,3	1,0
	31	456,0	0,9
	32	464,0	0,8
	33	472,0	0,8
	34	479,0	0,7

Des quantités mesurées de la saumure et/ou de la solution d'agent tensio-actif dans la saumure sont injectées dans la cellule avec une seringue. La cellule est ensuite mise sous pression avec une quantité choisie de CO_2 et on la laisse atteindre un équilibre de température. Après une période de mise en équilibre d'environ 30 minutes, on agite la cellule par balancement pour mélanger son contenu.

Dans une cellule ainsi chargée, la saumure et CO_2 paraissent transparents. Quand le CO_2 est mis en contact avec le pétrole brut, sa couleur passe du transparent au jaune, au tan, au brun et au noir (si le pétrole est noir) à mesure que de plus en plus de constituants du pétrole se dissolvent dans le CO_2 . Toutefois, dans la méthode d'essai préférée pour identification des agents tensio-actifs, comme un seul contact est utilisé entre le CO_2 et le pétrole, la couleur du CO_2 est rarement changée au-delà d'un jaune très clair. Quand le pétrole utilisé est une huile raffinée, comme celle dite Soltrol, le CO_2 reste transparent.

Dans la cellule d'observation représentée sur la figure 1, la couche supérieure est constituée de CO_2 liquéfié, la couche inférieure d'une solution d'agent tensio-actif (voir le signe "+") dans la saumure et la couche intermédiaire d'une dispersion relativement stable et homogène de gouttelettes de CO_2 (voir le signe "o") dans la solution saumure-agent tensio-actif en l'absence de pétrole. Quand on essaie une telle dispersion, la cellule est de préférence chargée de volumes sensiblement égaux du CO_2 et de la solution d'agent tensio-actif. La plupart des agents tensio-actifs alcooliques ou phénoliques polyalcoxylés sont capables de former de telles dispersions dans la plupart des saumures (mais pas dans toutes). Toutefois, dans le présent procédé, il est important qu'une telle dispersion soit formée avant ou peu après

l'introduction des constituants dans le réservoir, et il peut y avoir peu ou pas du tout de pétrole présent dans la portion du réservoir proche du puits. Il est donc important que l'on soit certain que les mélanges sont
5 sensiblement homogènes dans les proportions susceptibles d'être utilisées ou rencontrées dans le réservoir.

Dans de tels essais dans des cellules d'observation, des dispersions du CO_2 essentiellement liquéfié dans une saumure ou dans une solution d'agent tensio-actif dans la
10 saumure ont l'aspect d'une mousse, en dépit du fait que, à de nombreux points de vue, le CO_2 ainsi dispersé ressemble davantage à un liquide dispersé qu'à un gaz dispersé. En général, il est approprié de considérer des dispersions qui se rompent en moins d'environ 30 minutes
15 comme étant instables et de choisir comme utilisables celles qui durent sensiblement plus longtemps. Evidemment, dans le volume interne non encombré de la cellule d'observation, une petite portion des fluides qui sont moins denses ou plus denses qu'une telle dispersion a tendance
20 à se séparer au-dessus et au-dessous d'une couche de la dispersion. La saumure est habituellement le fluide le plus dense, le CO_2 est le fluide le moins dense et le pétrole a habituellement une masse volumique comprise entre celles de la saumure et du CO_2 .

La figure 2 montre l'aspect d'une dispersion stable et
25 homogène dans une mesure appropriée de CO_2 et de pétrole dans une solution d'agent tensio-actif dans la saumure. Les gouttelettes de CO_2 sont indiquées par le signe "o" tandis que les gouttelettes d'huile sont indiquées par
30 le signe "o" hachuré. Le signe "+" indique l'agent tensio-actif. Dans ces essais, la cellule est de préférence chargée de volumes sensiblement égaux du CO_2 et de la solution d'agent tensio-actif dans la saumure plus une
35 proportion assez faible, comme d'environ 1 à 30 parties en volume, du pétrole. Le pétrole a tendance à exercer

un effet d'affaiblissement important sur la stabilité de ces dispersions. De nombreux agents tensio-actifs qui forment des dispersions stables du type représenté sur la figure 1 ne forment pas celles du type représenté sur la figure 2 - même quand la proportion de pétrole est relativement faible. Des exemples de tels échecs sont indiqués dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

10	Agents tensio-actifs disponibles dans le commerce qui forment des dispersions appropriées de CO ₂ dans une solution d'agent tensio-actif dans la saumure ; mais pas de CO ₂ et de pétrole dans une solution d'agent tensio-actif dans la saumure	
15	<u>Marque de fabrique ou nom du produit</u>	<u>Composition</u>
	Pluronic L 61	Copolymères séquencés de groupes
	Pluronic L 92	polyoxyéthylène et polyoxypropylène
	Petronate-L	Sels de sodium de sulfonates de pétrole
20	Bromure d'hexadécyl-triméthylammonium	tel que nommé
	Needol 25	Alcools aliphatiques de 12-15 atomes de carbone
	Saponine	Glycosides amorphes
25	Triton X-45	Isooctylphényle éthoxylé, avec 5 groupes EO
	Alcool naphténique	tel que nommé

La figure 3 montre l'aspect d'une dispersion stable et homogène dans une mesure appropriée à la fois de CO_2 (indiqué par le signe "o") et d'une solution d'agent tensio-actif (indiqué par le signe "+") dans la saumure dispersés dans le pétrole. Dans ces essais, la cellule d'observation est de préférence chargée de volumes sensiblement égaux de CO_2 et de la solution d'agent tensio-actif plus un volume de pétrole supérieur au volume total de CO_2 et de solution d'agent tensio-actif. C'est un essai particulièrement rigoureux comportant la formation d'un type unique de dispersion. Le détail illustré de l'arrangement de couches minces de solution d'agent tensio-actif autour des gouttelettes de CO_2 est évidemment spéculatif. Toutefois, un tel arrangement semble être en accord avec le comportement présenté dans de nombreux essais en laboratoire de procédés d'extraction de pétrole.

Le Tableau 4 donne une liste d'agents tensio-actifs disponibles dans le commerce qui forment des dispersions bonnes, assez bonnes ou médiocres à la fois de CO_2 et de solution d'agent tensio-actif dans le pétrole. La composition de la saumure utilisée dans la plupart de ces essais est de 23,98 grammes de sulfate de sodium, 4,78 grammes de sulfate de calcium et 0,8 gramme de sulfate de strontium par litre d'eau distillée.

TABLEAU 4

Agents tensio-actifs disponibles dans le commerce qui forment des dispersions appropriées à la fois de CO_2 et de solution d'agent tensio-actif dans la saumure dispersés dans le pétrole

Marque de fabrique	Evaluation*	Compositions
Needol 25-9	G	Alcools aliphatiques de 12-15 atomes de carbone éthoxylés avec 9 groupes EO
Pluronic L 64	G	Polymères séquencés de groupes polyoxyéthylène et polyoxypropylène

TABLEAU 4 (Suite)

	<u>Marque de fabrique</u>	<u>Evaluation*</u>	<u>Compositions</u>
5	Pluronic L 44	F	Polymères séquencés de groupes polyoxyéthylène et polyoxypropylène
	Triton X 100	F (sauf dans saumure très saline)	Octylphénol polyéthoxylé
10	Polydetergent SL-62	F (finement dispersé)	Produit de condensation d'oxydes d'éthylène et de propylène
	Neodol 25-7	F	Alcools aliphatiques de 12-15 atomes de carbone éthoxylés avec 7 groupes EO
15	Neodol 25-35**	P (trop faible)	Un sulfate d'alcools aliphatiques de 12-15 atomes de carbone éthoxylés avec 3 groupes EO
20	Neodol 25-3	P (trop faible)	(Comme ci-dessus ; pas sulfaté)
	Alipal CD-128**	P (trop faible)	Sel d'ammonium d'un éthoxylate d'alcool primaire linéaire sulfaté

25 * G = Bon ; F = Assez bon ; P = Médiocre

** Un agent tensio-actif anionique (de stabilité chimique notablement moindre ; pour comparaison).

Une particularité spécialement inattendue et importante du présent procédé est le fait que les mobilités relatives ou les viscosités effectives des dispersions des types représentés sur les figures 1, 2 et 3 ont tendance à être sensiblement égales dans des formations souterraines perméables. Il n'y a sensiblement pas eu de différences détectables dans des essais tels que le déplacement de ces dispersions à travers des carottes de formations réservoir avec contrôle de la pression nécessaire pour le maintien d'une vitesse d'écoulement donnée ou mesure des temps de chute et/ou des vitesses de chute d'une bille dans une cellule d'observation contenant ces dispersions, etc.

Les figures 4 à 8 montrent des résultats typiques obtenus par des essais de noyage de carottes avec diverses combinaisons de CO_2 , de saumure et de solution d'agent tensio-actif dans la saumure. Dans la plupart des essais, les carottes étaient de la roche d'affleurement de San Andres, de 7,5 cm de diamètre et 25 cm de longueur. Les vitesses d'écoulement variaient d'environ 7,5 cm par jour à environ 30 cm par jour. La température était maintenue à environ 41°C et on utilisait un régulateur de contre-pression de manière à maintenir une pression manométrique d'environ 142 bars dans les carottes.

La figure 4 montre les résultats de l'injection alternée de (A) 0,5 VP (volume de pores) de CO_2 , (B) 0,1 VP de saumure, (C) 0,2 VP de CO_2 , (D) 0,1 VP de saumure, (E) 0,3 VP de CO_2 et (F) 0,3 VP de saumure. La saumure était une solution de SWIW (voir Tableau I) contenant 0,1 % en poids d'agent tensio-actif Neodol 25-9. Comme indiqué sur la figure, la première injection (A) de 0,2 VP de CO_2 effectuait peu de réduction dans la saturation initiale en pétrole d'environ 37 %. L'injection (B) du premier bouchon de 0,1 VP de la solution de saumure causait la chute importante, et la vitesse de chute de la saturation en huile diminuait de nouveau durant

l'injection (C) du deuxième bouchon de 0,2 VP de CO_2 et ainsi de suite, la saturation en pétrole résiduelle étant à environ 11 % durant l'injection d'environ 1 volume de pores de fluide, dont 0,7 volume de pores était du CO_2 .

5 La figure 5 montre les résultats d'un noyage de carotte similaire dans lequel on alternait des bouchons de 0,1 VP d'une saumure similaire exempte d'agent tensio-actif (voir les signes " Δ ") avec des bouchons de 0,1 VP de CO_2 dans des conditions supercritiques (voir les signes "o"). Bien que la vitesse d'écoulement utilisée dans le noyage représenté sur la figure 4 ait été de seulement 7,5 cm par jour tandis que pour le cas de la figure 5 elle était de 30 cm par jour, il est évident qu'il y avait une vitesse d'extraction du pétrole bien moindre dans ce
10 dernier procédé et une utilisation bien moins efficace du CO_2 .

La figure 6 représente un noyage similaire commencé avec un bouchon (H) de presque 2 VP d'une injection simultanée de CO_2 et d'une solution de SWIW contenant 0,1 % en poids d'agent tensio-actif Neodol 25-9, dans un rapport de 2 volumes du CO_2 par volume de la saumure. Dans ce cas, la vitesse de noyage était de 27 cm par jour. Il est évident que cela donnait un accroissement de matière par rapport à l'alternance similaire de bouchons de CO_2 et de saumure exempte d'agent tensio-actif de la figure 5, mais donnait une vitesse moindre d'extraction du pétrole et une utilisation moins efficace de CO_2 que dans le cas de la figure 4. La plus petite vitesse d'extraction du pétrole représentée sur la figure 6 par rapport à celle de la
20 figure 4 est due principalement à l'injection simultanée de saumure qui empêche le CO_2 de venir directement en contact avec le pétrole résiduel et de le déplacer. L'injection (H) était suivie de l'injection (K) constituée d'une solution de Neodol 25-9 dans SWIW.
30

Un aspect particulièrement important de la présente invention est la possibilité de régler le gradient de pression entre les emplacements d'injection et de production dans un réservoir par des modifications relativement simples dans les variables de composition telles que le rapport de l'agent tensio-actif à la saumure, le rapport de CO_2 à la saumure et/ou l'ordre de succession de ces fluides. Au moyen de ces modifications, on peut facilement régler le gradient de pression à une valeur environ 2 à 100 fois plus forte que pour l'injection de la saumure seulement (quand la salinité de la saumure est sensiblement égale à celle de l'eau dans la zone balayée du réservoir). En général, le gradient de pression diminue durant une injection de CO_2 et augmente durant une injection de la solution d'agent tensio-actif dans la saumure, et augmente aussi avec la concentration de l'agent tensio-actif dans cette solution.

En général, quand le CO_2 et la solution d'agent tensio-actif dans la saumure ne sont pas mélangés avant leur introduction dans le réservoir, les grosseurs des bouchons des constituants gazeux et liquide alternés ne doivent pas être supérieures à environ 40 % d'un volume suffisant pour former un banc qui restera intact tout en étant déplacé de l'emplacement d'injection à l'emplacement de production dans le réservoir. Ainsi qu'il est bien connu de l'homme de l'art, les volumes nécessaires pour de tels bancs sont différents pour des réservoirs différents, mais peuvent être estimés par des techniques connues avec une précision raisonnable. Par exemple, des essais de laboratoire ont montré que l'injection d'un volume correspondant à environ 0,3 VP d'une carotte en cours de noyage avec une solution de la saumure SWIW contenant 0,1 % de Neodol 25-9 (avant une injection continue du CO_2) donne un gradient de pression égalant presque celui nécessaire pour injecter la saumure à une vitesse choisie typique

pendant la portion initiale d'environ 0,35 VP de l'injection suivante de CO_2 . Après cela, la pression d'injection diminue et est réduite à environ la moitié ou le tiers de celle nécessaire (pour la vitesse d'écoulement choisie avec la saumure) au moment où la quantité de CO_2 injectée est environ 0,5 VP.

En injectant alternativement CO_2 et de la saumure aqueuse, en utilisant des bouchons d'un volume inférieur à 30 % environ du volume nécessaire pour maintenir un banc intact, ou en utilisant des bouchons d'un volume moindre, ou en effectuant un mélange préalable de ces fluides, au moins en ce qui concerne la géométrie de l'écoulement sensiblement radial dans un réservoir que l'on noie, les portions injectées du CO_2 et de la saumure ont tendance à être mélangées de manière sensiblement homogène avant ou peu après leur entrée dans le réservoir. Dans un mode opératoire particulièrement préféré, il est avantageux d'injecter initialement une séquence d'au moins un de chacun des bouchons ayant des volumes se montant à environ 20-30 % de celui nécessaire pour un banc intact de saumure contenant l'agent tensio-actif et de CO_2 , respectivement, avant une injection d'une séquence alternée de bouchons plus petits ou un écoulement simultané de ces fluides de manière à fournir le volume supplémentaire nécessaire pour un banc intact. Le banc peut être déplacé ensuite par un fluide de poussée meilleur marché.

Dans le présent procédé, l'obtention d'un tel mélange homogène près du puits d'injection est particulièrement avantageuse. Elle permet à l'opérateur de choisir et de maintenir un gradient de pression à appliquer de manière à obtenir une vitesse choisie d'écoulement entre les emplacements d'injection et de production. Le choix peut être effectué, par exemple, en mesurant la pression d'injection nécessaire pour maintenir cette vitesse d'écoulement de saumure ou, en variante, la vitesse d'injection de saumure

nécessaire pour maintenir un gradient de pression choisi. En contrôlant ces quantités, l'opérateur peut être alerté sensiblement dès que le banc de mousse de CO_2 (ou de mousse d'émulsion ou de mélange de CO_2 et de liquide) qui
5 donne une mobilité relativement faible arrive dans une zone de perte de circulation ou rencontre une telle zone, telle qu'une bande de haute perméabilité dans laquelle le fluide peut s'écouler plus rapidement au même gradient. Une telle rencontre d'une zone de perte causera une modification relativement rapide de la pression et/ou de la
10 vitesse nécessaires pour maintenir la vitesse d'écoulement ou le gradient choisi. En modifiant la composition du fluide qui entre, l'opérateur peut réduire notablement la mobilité de ce fluide dans la mesure nécessaire pour
15 maintenir la vitesse d'écoulement moyenne ou le gradient à la valeur choisie.

La figure 7 est une représentation graphique de la pression différentielle (en atm) en fonction du volume cumulé par rapport à la carotte de bouchons injectés
20 alternativement de CO_2 à l'état supercritique (signes "o") et de solutions de saumure/Neodol 25-9 (signes " Δ ") dans une expérience de noyage de carotte. Les carottes typiques étaient des cylindres de 25,4 cm de longueur et 7,5 cm de diamètre, provenant d'une roche d'affleurement de San
25 Andres.

La carotte utilisée dans la figure 7 a une perméabilité à la saumure de 5,3 millidarcys, une porosité de 12,5%, un volume de pores de $138,1 \text{ cm}^3$ et une saturation résiduelle en pétrole après noyage par l'eau de 43,0 % du
30 volume de pores. Dans l'expérience illustrée, l'huile utilisée était celle dite Soltrol 130, un kérosène léger qui est complètement miscible avec CO_2 à la température et à la pression du réservoir de Wasson. La saumure utilisée contenait 0,1 % d'agent tensio-actif Neodol 25-9.
35 La température était maintenue à 41°C . Les fluides étaient

injectés contre la contre-pression de 142 bars. La percée de CO_2 était détectée par une observation directe des fluides. Les différences de pression (voir l'axe Y) étaient mesurées sur la longueur de la carotte. Des

5 résultats typiques de ces expériences indiquent que des mousses ou des dispersions de CO_2 essentiellement liquide sont formées près de la base d'entrée et se propagent à travers la carotte sans colmatage. La percée de CO_2 était retardée dans une mesure importante, généralement d'environ

10 0,2 à 0,3 volume de pores. La saturation finale en huile était réduite à moins d'environ 15 % du volume de pores, ce qui est comparable à la réduction pouvant être obtenue par injection continue d'une portion notablement plus importante de CO_2 sans aucune injection de saumure contenant un agent tensio-actif.

15

La figure 8 montre la variation de la pression différentielle (en atm) avec la quantité cumulée (en VP) de fluide injectée dans des expériences de noyage similaires avec des carottes de roche d'affleurement de San Andres,

20 qui avaient 2,5 cm de diamètre et 55 à 62,5 cm de longueur. Ces carottes étaient enveloppées de ruban de Teflon, enroulées dans une feuille mince d'aluminium, enfermées dans un tube de Teflon ajusté par contraction entre des pièces terminales en acier supportant la carotte, insérées

25 dans un manchon en caoutchouc et placées sur un porte-carotte triaxial. Le porte-carotte chargé était monté horizontalement dans un bain à température constante et mis sous vide. La carotte était ensuite saturée et on déterminait sa perméabilité à la saumure. La carotte était

30 noyée d'huile à 300 cm par jour jusqu'à une saturation initiale en huile, après quoi on injectait de la saumure à 300 cm par jour de manière à établir une saturation résiduelle en huile après noyage par l'eau.

Après réduction de la vitesse de noyage à 7,5 cm par

35 jour, la contre-pression était réglée à environ 142 bars.

La courbe P est relative à l'injection simultanée de CO_2 et de saumure contenant 0,1 % d'agent tensio-actif Neodol 25-9 dans un rapport en volume de 2 pour 1. La vitesse du courant introduit des deux phases combinées était de 27 cm par jour. L'extraction de l'huile a été comparable à la meilleure extraction pouvant être obtenue par injection continue de CO_2 et aussi à celle obtenue dans une expérience antérieure dans laquelle l'injection simultanée de CO_2 et de saumure était précédée d'une pré-injection de 0,3 VP de saumure contenant 0,5 % de Neodol (après injection de seulement 0,74 VP de CO_2). Dans l'essai représenté par la courbe P, toutefois, il a fallu 1,4 VP de CO_2 pour que l'on obtienne le même pourcentage de production d'huile.

Ces essais comparatifs indiquent le caractère avantageux de l'injection d'au moins deux bouchons successifs de saumure contenant un agent tensio-actif et de CO_2 ayant des volumes de 0,2 à 0,3 volume de pores avant le début d'une injection sensiblement simultanée du CO_2 et de la saumure contenant l'agent tensio-actif. Comme montré par la courbe P, la pression différentielle est montée au-dessus de 13,7 bars dans une injection cumulée d'environ 0,4 VP et a continué à un niveau élevé jusqu'à plus de 1,4 VP.

En contraste, la courbe Q montre le comportement de pression qui est typique pour des injections de CO_2 et de saumure exempte d'agent tensio-actif. Le gradient de pression a été progressivement réduit durant l'injection (M) de légèrement plus de 0,5 VP de CO_2 . L'injection (N) de saumure a causé un accroissement initial rapide du gradient de pression durant l'injection de la quantité initiale de 0,1 VP de saumure, mais cela a été suivi d'une réduction immédiate de ce gradient durant l'injection de la quantité suivante de 0,2 VP.

REVENDECATIONS

1. Procédé pour déplacer CO_2 , un agent tensio-actif et un liquide aqueux à travers une zone entre des emplacements d'injection et de production dans un réservoir souterrain tout en maintenant (a) un gradient de pression
5 choisi, (b) un taux de production choisi et (c) une pression assez forte pour maintenir le CO_2 dans un état essentiellement liquide dans la zone, selon lequel :

on choisit un agent tensio-actif alcoolique ou phéno-
lique polyalcoylé capable de former des dispersions qui
10 sont relativement homogènes et stables et ont de faibles mobilités sensiblement égales quand cet agent tensio-actif est soumis à la température du réservoir et à une pression qui à la fois peut être confinée dans le
réservoir et est assez forte pour liquéfier au moins
15 notablement CO_2 à la température du réservoir, et on mélange cet agent avec un liquide aqueux ayant une salinité au moins sensiblement égale à celle du liquide aqueux présent dans ladite zone et avec une huile ayant une composition au moins sensiblement équivalente à celle de
20 l'huile présente dans la zone, lesdites dispersions étant constituées de (a) CO_2 dispersé dans une solution aqueuse d'agent tensio-actif, (b) CO_2 et de l'huile dispersés dans une solution aqueuse d'agent tensio-actif et (c) CO_2 et la solution aqueuse d'agent tensio-actif dispersés dans
25 l'huile ;

on fait circuler un fluide entre les emplacements d'injection et de production à des vitesses capables de fournir à la fois un taux choisi de production de fluide et une pression assez forte pour sensiblement liquéfier
30 CO_2 dans la zone quand le fluide que l'on fait circuler est un liquide aqueux ayant une salinité au moins équivalente à celle du liquide aqueux présent dans la zone ;

on continue cette circulation de fluide à sensiblement

- les mêmes vitesses en incluant dans le fluide qui entre des portions de CO_2 , de l'agent tensio-actif choisi et d'un liquide aqueux ayant une salinité au moins sensiblement égale à celle du liquide aqueux présent dans la zone, les volumes et l'ordre de succession de ces portions étant choisis de manière à former une dispersion sensiblement homogène de CO_2 dans une solution aqueuse d'agent tensio-actif avant ou peu après l'introduction dans le réservoir ;
- 5 on continue ces injections jusqu'à ce que le volume de la dispersion de CO_2 dans la solution aqueuse d'agent tensio-actif soit au moins sensiblement suffisant pour qu'elle reste intacte durant son déplacement à travers la zone ; et
- 10 durant ces injections, on modifie les proportions et l'ordre de succession des portions de fluide incluses dans la mesure nécessaire pour réduire ou éliminer les écarts par rapport au taux choisi de production de fluide et au gradient de pression choisi qui doivent être maintenus dans la zone du réservoir.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on continue la circulation de fluide entre les emplacements d'injection et de production de manière à déplacer le fluide à travers la zone tout en recueillant l'huile à partir du fluide produit.
- 20 3. Procédé par poussée de fluide amélioré par CO_2 et par un agent tensio-actif pour extraire le pétrole d'un réservoir souterrain qui contient du pétrole et de la saumure et est capable d'emprisonner le fluide à une pression suffisante pour au moins essentiellement
- 25 liquéfier CO_2 , selon lequel :
- 30 on choisit un agent tensio-actif alcoolique ou phénolique polyalcoxylé ayant des propriétés en corrélation avec celles des fluides du réservoir de manière que, en contact avec le pétrole et la saumure du réservoir, ou
- 35 avec des fluides sensiblement équivalents, à la température

du réservoir et à une pression à laquelle CO_2 est essentiellement liquéfié à la température du réservoir, cet agent tensio-actif soit capable de former des dispersions qui sont relativement homogènes et stables, ont des mobilités relativement faibles sensiblement égales et sont

5 constituées de (a) CO_2 dispersé dans une solution d'agent tensio-actif dans la saumure, (b) CO_2 et du pétrole dispersés dans une solution d'agent tensio-actif dans la saumure et (c) CO_2 et une solution d'agent tensio-actif

10 dans la saumure dispersés dans le pétrole ;

on fait circuler un fluide entre des emplacements d'injection et de production dans le réservoir tout en maintenant des taux d'injection et de production qui sont capables de fournir à la fois une pression suffisante pour

15 essentiellement liquéfier CO_2 et un taux approprié de production de fluide quand le fluide que l'on fait circuler est un liquide aqueux ayant une salinité au moins sensiblement équivalente à celle de la saumure du

réservoir ;

on maintient sensiblement les mêmes taux d'injection et de production de fluide et on inclut, dans le fluide qui entre, des portions de l'agent tensio-actif choisi, de CO_2 et d'un liquide aqueux ayant une salinité au moins

20 sensiblement équivalente à celle de la saumure du réservoir ;

25

on choisit le volume et l'ordre de succession de ces portions incluses de manière à former une dispersion sensiblement homogène du CO_2 dans la solution aqueuse d'agent tensio-actif avant ou peu après l'introduction de ces

30 fluides dans le réservoir ;

on continue à inclure ces portions d'agent tensio-actif, de CO_2 et de saumure jusqu'à ce que le volume de la dispersion de CO_2 dans la solution aqueuse d'agent tensio-actif soit au moins sensiblement suffisant pour former un

35 banc qui restera intact pendant tout son déplacement

jusqu'aux emplacements de production ; et

on continue à injecter un fluide pour déplacer le pétrole jusqu'à l'emplacement de production.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en
5 ce que les portions incluses de l'agent tensio-actif et du liquide aqueux choisis sont injectées sous la forme d'une solution de l'agent tensio-actif dans le liquide aqueux.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en
ce que l'inclusion est effectuée par une injection
10 initiale d'un volume de la solution d'agent tensio-actif atteignant environ 20-30 % du volume du banc suivi d'un volume de CO₂ atteignant environ 20-60 % du volume du banc, cette injection initiale étant suivie d'une séquence
de bouchons alternés plus petits de ces fluides ou d'une
15 injection sensiblement simultanée de ces fluides de manière à former le reste du banc.

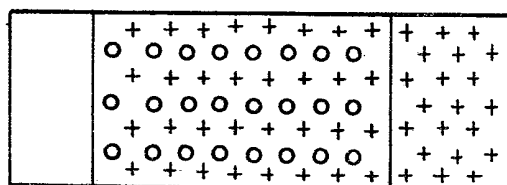


FIG. 1

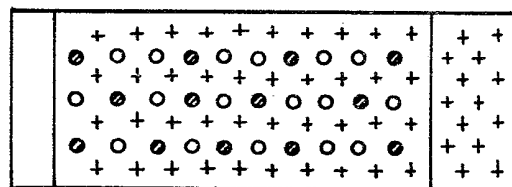


FIG. 2

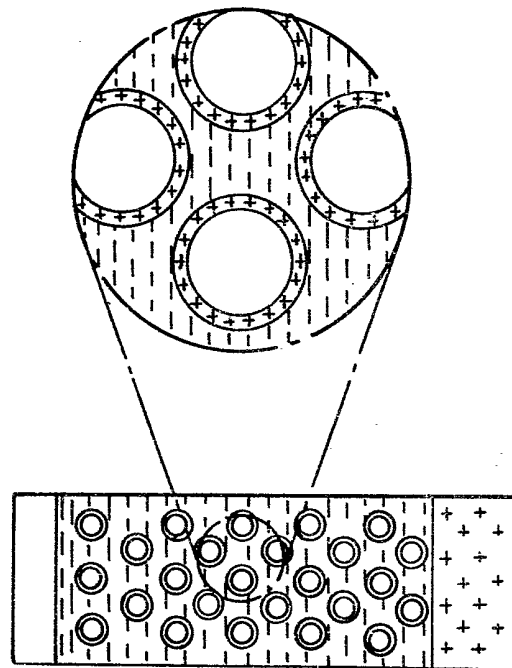


FIG. 3

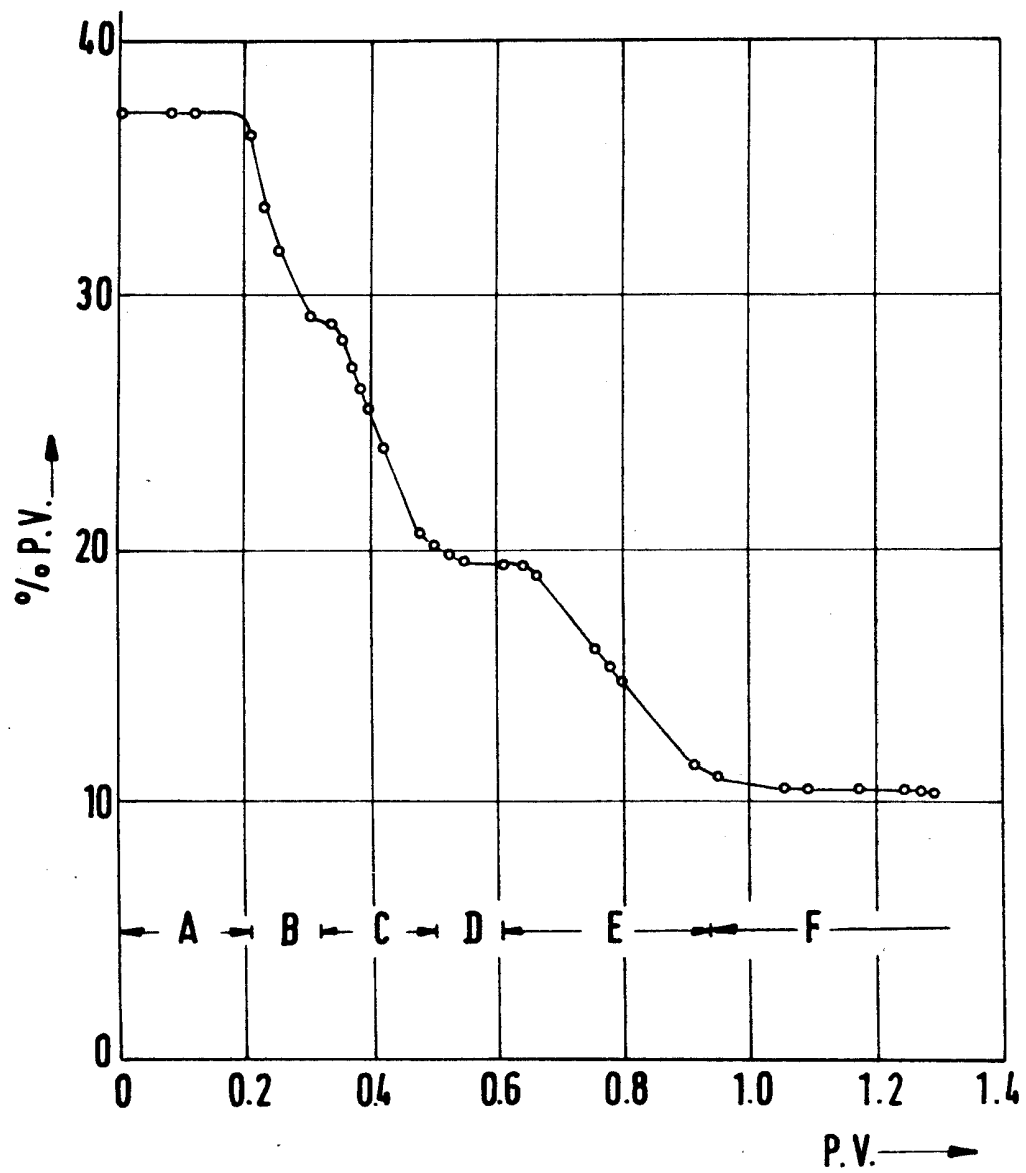


FIG. 4

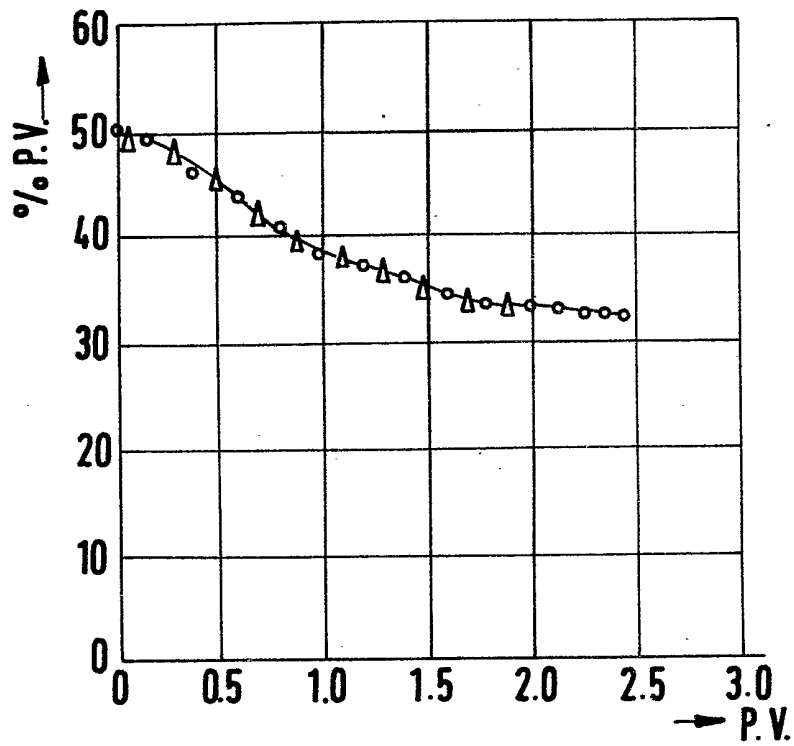


FIG.5

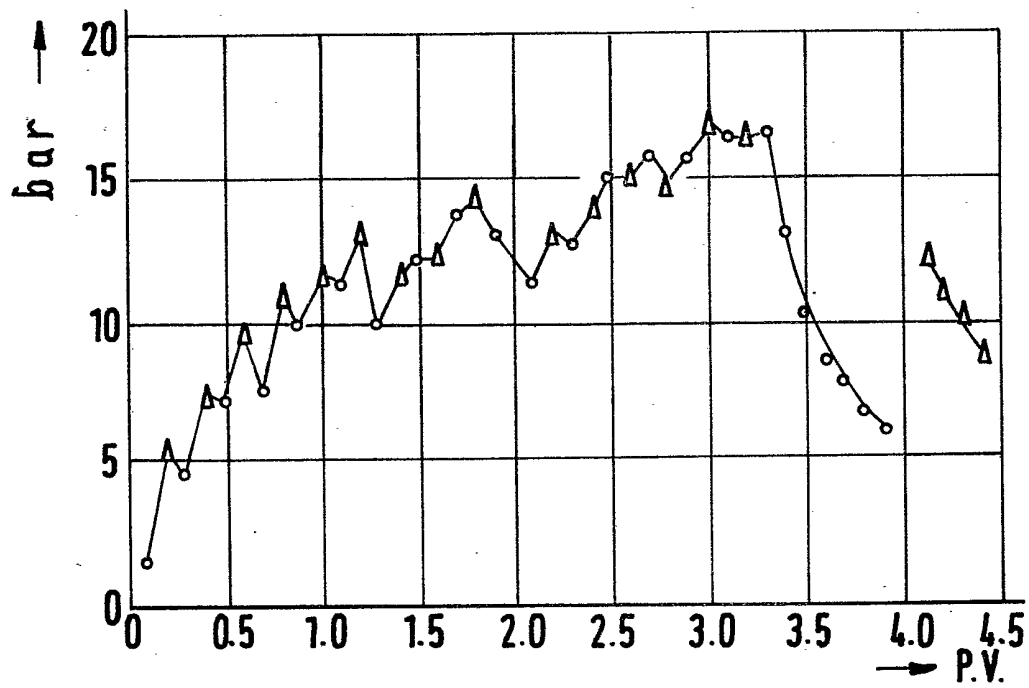


FIG.7

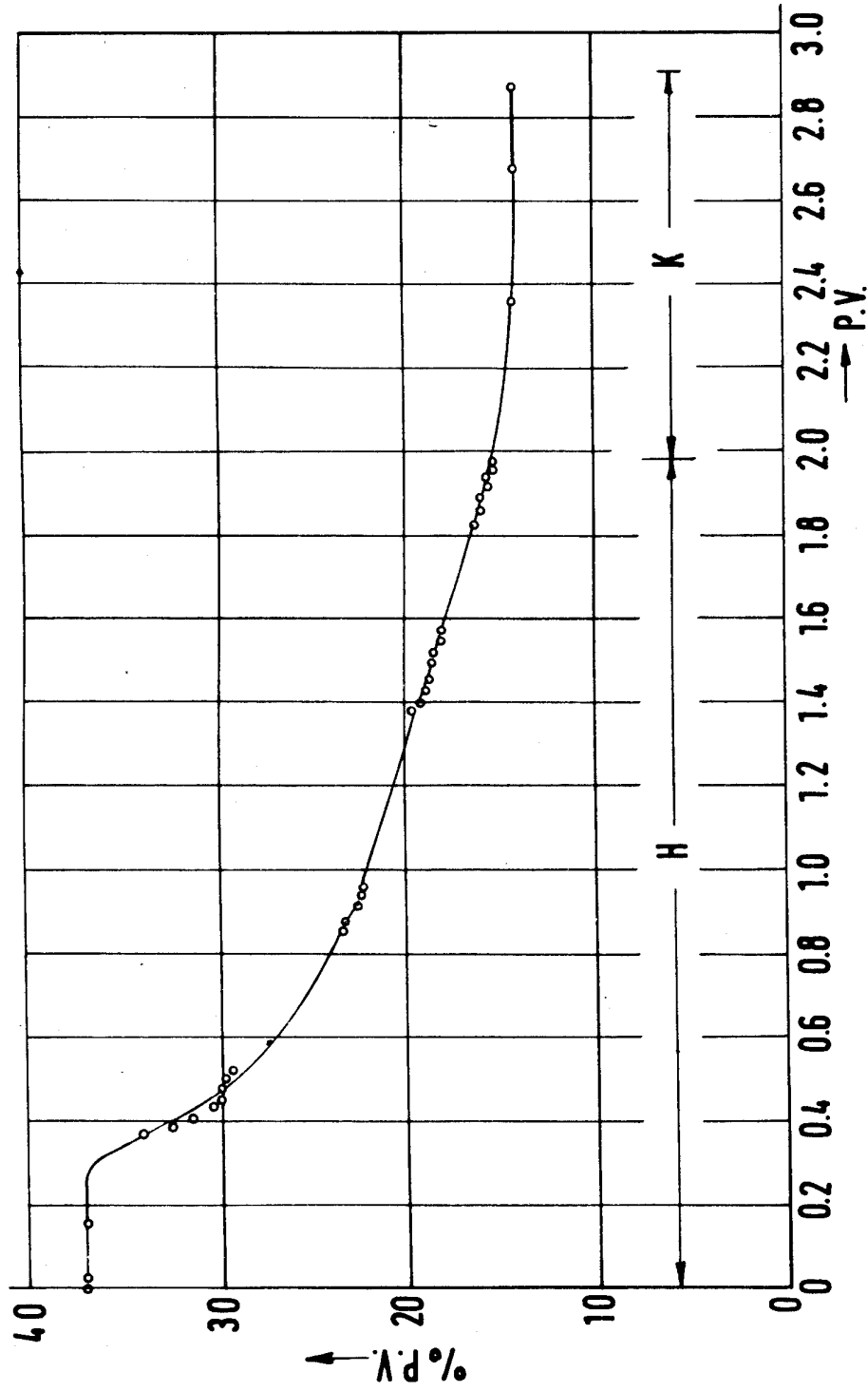


FIG.6

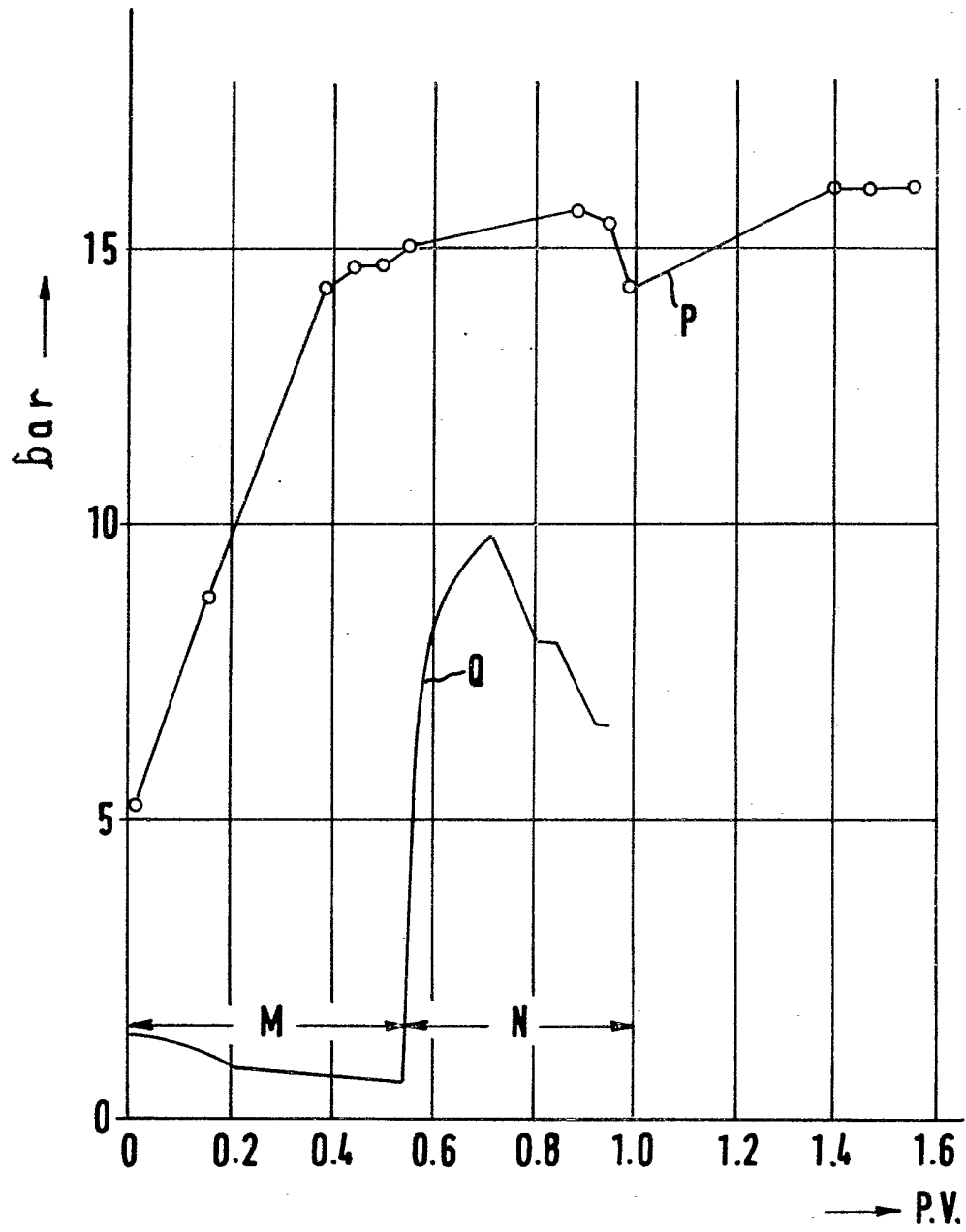


FIG.8