



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2010/11/03
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2011/05/12
(45) **Date de délivrance/Issue Date:** 2018/01/02
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2012/04/27
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2010/000729
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2011/055038
(30) **Priorité/Priority:** 2009/11/05 (US61/258,342)

(51) **Cl.Int./Int.Cl. C09K 8/588** (2006.01)

(72) **Inventeurs/Inventors:**
LABEAU, MARIE-PIERRE, US;
DEGRE, GUILLAUME, FR;
RANJAN, RAJESH, US;
HENAUT, ISABELLE, FR;
TABARY, RENE, FR;
ARGILLIER, JEAN-FRANCOIS, FR

(73) **Propriétaires/Owners:**
IFP ENERGIES NOUVELLES, FR;
RHODIA OPERATIONS S.A., FR

(74) **Agent:** ROBIC

(54) **Titre : FLUIDE D'INJECTION ET PROCEDE DE RECUPERATION ASSISTEE DE PETROLE**
(54) **Title: INJECTION FLUID AND ASSISTED PETROLEUM RECOVERY METHOD**

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un procédé de récupération assistée de pétrole consistant à injecter, dans une formation pétrolifère souterraine, un fluide d'injection aqueux comportant au moins un polymère de galactomannane substitué par au moins un agent de sulfonation. L'invention concerne également un fluide d'injection présentant des propriétés d'injectivité supérieures à celles des fluides d'injection existants.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 mai 2011 (12.05.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/055038 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C09K 8/588 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/000729

(22) Date de dépôt international :
3 novembre 2010 (03.11.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
61/258,342 5 novembre 2009 (05.11.2009) US

(71) **Déposants** (*pour tous les États désignés sauf US*) : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR]; 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR). **RHODIA OPERATIONS S.A.** [FR/FR]; 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) **Inventeurs; et**

(75) **Inventeurs/Déposants** (*pour US seulement*) : **LABEAU, Marie-Pierre** [FR/US]; 45 Clydesdale Drive, Burlington, NJ 08016 (US). **DEGRE, Guillaume** [FR/FR]; 115 rue Lamartine, F-33400 Talence (FR). **RANJAN, Rajesh** [IN/US]; 2000 New Rodgers Road, Apt. D25, Levittown, PA 19056 (US). **HENAUT, Isabelle** [FR/FR]; 39, boulevard National, F-92500 Rueil Malmaison (FR). **TABARY, René** [FR/FR]; 17B, rue Danes de Montardat, F-78100 Saint-Germain-en-Laye (FR). **ARGILLIER, Jean-François** [FR/FR]; 54, rue Bernard Palissy, F-92500 Rueil Malmaison (FR).

(74) **Représentant commun** : **IFP ENERGIES NOUVELLES**; 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) **Title** : INJECTION FLUID AND ASSISTED PETROLEUM RECOVERY METHOD

(54) **Titre** : FLUIDE D'INJECTION ET PROCEDE DE RECUPERATION ASSISTEE DE PETROLE

(57) **Abstract** : The invention relates to an assisted petroleum recovery method consisting in injecting, into an underground oil-bearing formation, an aqueous injection fluid comprising at least one galactomannan polymer substituted by at least one sulfonating agent. The invention also relates to an injection fluid having injectivity properties which are greater than those of existing injection fluids.

(57) **Abrégé** : L'invention concerne un procédé de récupération assistée de pétrole consistant à injecter, dans une formation pétrolifère souterraine, un fluide d'injection aqueux comportant au moins un polymère de galactomannane substitué par au moins un agent de sulfonation. L'invention concerne également un fluide d'injection présentant des propriétés d'injectivité supérieures à celles des fluides d'injection existants.



WO 2011/055038 A1

FLUIDE D'INJECTION ET PROCEDE DE RECUPERATION ASSISTEE DE PETROLE

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne le domaine de la récupération assistée de pétrole.
5 Plus précisément, elle concerne un fluide d'injection comportant au moins un polymère de galactomannane aqueux et un procédé de récupération assistée utilisant ledit fluide d'injection.

ART ANTERIEUR

La récupération assistée du pétrole brut présent dans une formation rocheuse
10 s'effectue généralement en plusieurs étapes. La première phase de production résulte de l'énergie naturelle du pétrole en place, qui s'écoule librement du fait de la différence de pression entre le gisement et la pression atmosphérique vers un puits producteur d'où il est pompé. Cette récupération initiale, appelée récupération primaire, représente en général de 5 à 20 % de la quantité moyenne de pétrole
15 présente dans la formation rocheuse. Au fur et à mesure du pompage du pétrole, la pression diminue et l'extraction devient de plus en plus difficile. Il est alors nécessaire de mettre en œuvre d'autres phases de production. Les méthodes de récupération secondaire et tertiaire consistent à utiliser plusieurs puits forés autour de la formation rocheuse épuisée. Au moins un des puits forés sert à injecter sous pression dans la
20 formation souterraine un fluide d'injection, on parle de puits d'injection. Le fluide d'injection forme un front de migration qui circule à partir du puits d'injection vers le ou les puits de production. Du fait de ses propriétés d'immiscibilité avec le pétrole, le fluide d'injection pousse le pétrole vers les puits de production. Cette technique est appelée récupération assistée de pétrole (EOR pour Enhanced Oil Recovery en termes anglo-
25 saxon) et elle permet généralement de récupérer de 25 à 75 % du pétrole en présence. La récupération tertiaire diffère de la récupération secondaire par la

composition du fluide injecté. Dans la récupération secondaire, on injecte un liquide aqueux tel que de la saumure ou de l'eau douce dans un puits, tandis que dans le cadre de la récupération tertiaire, des additifs ont été mélangés avec le fluide d'injection aqueux préalablement aux étapes d'injection.

- 5 Il existe trois grandes techniques en matière de récupération tertiaire. L'une est basée sur l'injection d'un fluide aqueux comportant des polymères, la deuxième sur l'injection d'un fluide aqueux comportant des tensioactifs et la troisième sur l'injection d'un fluide aqueux comportant un mélange de polymères et de tensioactifs.

Les tensioactifs sont utilisés en tant que composés d'addition afin d'abaisser la
10 tension interfaciale du fluide aqueux et de permettre à ce fluide de former des émulsions et/ou des microémulsions avec le pétrole présent dans le gisement. La formation de mélanges et/ou de microémulsions entraîne le déplacement du pétrole piégé dans les formations rocheuses par réduction de la tension interfaciale et par solubilisation du pétrole dans ce fluide, augmentant la récupération du pétrole présent
15 dans des formations souterraines. Néanmoins, les fluides tensioactifs présentent une viscosité inférieure à celle du pétrole, d'où une efficacité limitée pour déplacer le pétrole hors des formations.

Les polymères synthétiques sont utilisés pour augmenter la viscosité des fluides aqueux. Ils améliorent le balayage du pétrole par le fluide d'injection. Ces polymères
20 sont, par exemple, le polyacrylamide, la polyvinylpyrrolidone ou le sulfonate de polyvinyle et leurs dérivés. Les polymères naturels tels que les polysaccharides extraits de graines telles que la gomme de guar ou d'algues comme les alginates ou les carragènes, ou de biopolymères produits par fermentation initiée par des bactéries ou des champignons, sont employés pour leur capacité viscosifiante élevée
25 (HYDROCOLLOIDS, CEH Marketing Research Report, Ray K. Will, October 2007).

L'ajout de polymères polysaccharides naturels dans un fluide aqueux présente toutefois un inconvénient important. Les polysaccharides naturels sont généralement

difficiles à injecter du fait de la présence de résidus de synthèse ou de parties faiblement solvatées de la chaîne susceptibles d'affecter la perméabilité de la zone entourant le puits d'injection.

Le but de la présente invention est de s'affranchir de cet inconvénient de l'art
5 antérieur. L'invention a ainsi pour objet de proposer un nouveau fluide d'injection destiné à des opérations de récupération assistée de pétrole et présentant de bonnes propriétés d'injectivité.

Elle a également pour objet un fluide d'injection présentant une adsorption modérée sur la formation.

10 L'invention a en outre pour objet un nouveau fluide d'injection présentant une résistance élevée aux dégradations mécaniques.

Enfin, la présente invention a pour objet un fluide d'injection présentant de bonnes propriétés de stabilité thermique.

RÉSUMÉ

15 L'invention propose ainsi un fluide d'injection aqueux destiné aux procédés de récupération assistée de pétrole et comportant au moins un polymère de galactomannane substitué par au moins un agent de sulfonation.

Plus particulièrement, il est proposé un fluide d'injection aqueux destiné à la
20 récupération assistée de pétrole, comportant au moins un polymère de galactomannane substitué par au moins un agent de sulfonation, le degré de substitution du polymère de galactomannane étant compris entre 0,25 et 2,5.

L'invention concerne également une méthode de récupération assistée de pétrole comprenant les étapes suivantes :

a) on injecte dans une formation pétrolifère souterraine un fluide d'injection
25 aqueux par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs puits d'injection,

b) on déplace le fluide d'injection aqueux au sein de la formation en direction d'un ou de plusieurs puits de production,

c) on récupère le pétrole par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs puits de production,

ledit fluide d'injection aqueux comportant au moins un polymère de galactomannane substitué par au moins un agent de sulfonation, le degré de substitution du polymère de galactomannane étant compris entre 0,25 et 2,5.

L'expression « récupération assistée de pétrole » telle qu'elle est utilisée ici se rapporte au procédé mettant généralement en œuvre l'injection d'un fluide aqueux ou fluide d'injection d'un type donné dans un gisement ou une formation souterrain(e). Les fluides injectés et les procédés d'injection viennent compléter l'énergie naturelle présente dans le gisement pour déplacer le pétrole vers un puits de production. De plus, les fluides injectés interagissent avec la roche réservoir et le pétrole pour créer des conditions favorables au déplacement en vue de la récupération.

L'expression « formation souterraine » ou « gisement souterrain » telle qu'utilisée ici désigne un lieu où les hydrocarbures bruts que l'on trouve dans les gisements se forment au sein de la croûte terrestre. Une telle formation peut se situer n'importe où entre 50 m et 10 000 m sous la surface, et peut être de formes, de tailles et d'âges divers.

L'expression « fluide d'injection » ou « solution d'injection » telle qu'utilisée ici désigne un fluide aqueux mis en œuvre pour la récupération assistée de pétrole dans une formation souterraine. Ce fluide n'endommage pas la formation souterraine.

L'un des aspects de la présente invention concerne une méthode destinée à récupérer du pétrole présent dans un gisement ou une formation souterrain(e) en injectant dans ce gisement ou cette formation un fluide d'injection comportant au moins un polymère de galactomannane.

25

DESCRIPTION DES FIGURES

D'autres avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description détaillée ci-après, et on se réfèrera aux schémas figurant en annexe, dans lesquels :

- la figure 1 représente la formule du polymère de galactomannane. La figure 1A représente la structure d'un guar non dérivé, la figure 1B est une représentation schématique d'un polymère de galactomannane non-dérivé et la figure 1C représente la structure d'un guar hydroxypropyle (guar HP),
- 5 - la figure 2 est un exemple d'un spectre RMN ^{13}C obtenu pour le guar HP - SVS / DS = 1,42 dans du D_2O /TFA avec un système Varian UnityInova 400 MHz,
- la figure 3 est un exemple de chromatogramme SEC/MALLS obtenu pour le guar HP - SVS / DS = 1,42 . La figure 3A représente la diffusion de la lumière (axe des Y), mesurée en fonction du temps d'élution (axe des X). La figure 3B montre l'indice de réfraction
- 10 (axe des Y), mesuré en fonction du temps d'élution (axe des X),
- la figure 4 met en évidence les propriétés d'injectivité des polymères de galactomannane selon l'invention. Elle regroupe la pression (axe des Y, en mbar) induite par l'écoulement de différents polymères de galactomannane (axe des X, volume injecté en ml). Trois polymères de galactomannane présentant des degrés de
- 15 substitution différents ont été testés par rapport à un guar hydroxypropyle non sulfoné (guar HP),
- la figure 5 représente les isothermes d'adsorption du guar HP selon l'invention avec du SpeswhiteTM dans de l'eau de mer synthétique. On a utilisé du guar HP et un polymère acrylamide à titre de comparaison. L'axe des Y représente le polymère adsorbé en
- 20 mg/g et l'axe des X la concentration à l'équilibre du polymère en mg/l. Les cercles noirs représentent le guar HP, les cercles blancs représentent le guar HP - SVS / DS = 0,7, les carrés représentent le guar - SVS / DS = 1,57 et les croix représentent le polyacrylamide hydrolysé HPAM,
- la figure 6 représente la dégradation mécanique d'un guar HP - SVS / DS = 1,57 et
- 25 d'un échantillon de HPAM à 25°C. La viscosité relative (axe des Y) est mesurée à différents taux de cisaillement croissants (axe des X, en s^{-1}). Les cercles représentent le

guar HP non cisailé - SVS / DS = 1,57, les triangles représentent le guar HP - SVS / DS = 1,57 cisailé à $67\,000\text{ s}^{-1}$, les losanges représentent le guar HP - SVS / DS = 1,57 cisailé à $35\,000\text{ s}^{-1}$ et les carrés représentent le guar HP - SVS / DS = 1,57 cisailé à $135\,000\text{ s}^{-1}$,

- la figure 7 présente l'étude comparative d'injectivité au sein d'un milieu poreux entre un guar HP (courbe 2), un HPAM 3630S (courbe 1) et le guar HP - SVS / DS = 1,57 (courbe 3). La réduction de mobilité a été mesurée en fonction du volume d'échantillon injecté (axe des X, en cm^3).

DESCRIPTION DETAILLEE

Selon la présente invention, il a été découvert de manière surprenante que le fait de traiter les polymères de galactomannane par une réaction de sulfonation donne lieu à une meilleure injectivité et à des propriétés de résistance mécanique améliorées pour ces polymères.

Les polymères de galactomannane sont des polysaccharides essentiellement constitués de motifs de galactose et de mannose ; on les trouve généralement dans l'endosperme de graines de légumineuses, comme par exemple le guar, les graines de caroube, le miel de caroube, le flamboyant et autres, ou dans des sources microbiennes, en particulier levures et champignons. Les polymères de galactomannane se distinguent les uns des autres par leur rapport molaire mannose/galactose (Man/Gal) et par leur poids moléculaire. La farine de guar, par exemple, est principalement composée d'un galactomannane qui est essentiellement une chaîne droite de mannose avec des branches à motif unique de galactose. Les motifs de mannose sont liés par des liaisons (1->4) bêta-glycosidiques et la ramification galactose s'effectue au moyen d'une liaison (1->6) alpha-glycosidique sur des motifs de mannose alternées. Le rapport galactose/mannose dans le polymère du guar est de ce fait égal à deux. Le guar issu de *Cyamopsis tetragonolobus* présente un poids moléculaire élevé (environ 3 millions de g/mole). Le rapport Man/Gal de différents

polymères de galactomannane isolés de différentes graines est présenté dans le tableau 1 (Manjoosha Srivastava, V. P. Kapoor. Chemistry & Biodiversity. Vol. 2, 295-317, (2005)). La structure du guar de galactomannane est présentée dans la figure 1A et une structure schématique d'un polymère de galactomannane est présentée dans la figure 1B.

Source	Man/Gal	Motif de répétition	
		x	y
<i>Cyamopsis tetraganoloba</i> (Guar)	2.0	1	1
<i>Ceratonia siliqua</i> (Caroube)	4.0	1	3
<i>Sesbania bispinosa</i>	1.9	10	9
<i>Gleditsia amorphoides</i>	2.7	10	12
<i>Gleditsia triachanthos</i>	0.38-0.67	10	26
<i>Cassia nodosa</i>	3.5	2	5
<i>Cassia occidentalis</i>	3.0	1	2
<i>Cassia fistula</i>	3.0	1	2
<i>Cassia grandis</i>	3.2	10	27
<i>Cassia alata</i>	3.3	10	33
<i>Cassia didymobotrya</i>	3.0	1	2
<i>Cassia siamea</i>	3.07	1	2
<i>Cassia spectabilis</i>	2.65	10	16
<i>Cassia ovata</i>	2.5	2	3
<i>Cassia renigera</i>	2.6	10	6
<i>Crotolaria verrucosa</i>	4.0	2	6
<i>Delonix regia</i>	2.0	1	1

Tableau 1 : Liste des principaux polymères de galactomannane issus de graines

En pratique, les polymères de galactomannane peuvent être utilisés soit à l'état naturel (c'est-à-dire un pur polymère de guar), soit dérivés. Les polymères de galactomannane dérivés peuvent être choisis au sein du groupe constitué des guar suivants : guar hydroxypropyle (guar HP), guar carboxyméthyle (guar CM), guar

carboxyméthyle hydroxypropyle (guar CMHP), guar hydroxyéthyle (guar HE), guar carboxyméthyle hydroxyéthyle (guar CMHE), guar modifié hydrophobiquement (guar HM), guar carboxyméthyle modifié hydrophobiquement (guar HMCM) et guar hydroxyéthyle modifié hydrophobiquement (guar HMHE),
5 cationique modifié hydrophobiquement (guar cationique HMHP), guar carboxyméthylhydroxypropyle modifié hydrophobiquement (guar HMCMHP) et guar cationique modifié hydrophobiquement (guar cationique HM). Par exemple, le guar hydroxypropyle est commercialisé par Rhodia Inc. sous le nom de Jaguar® 8012, Jaguar® 8060, Jaguar® 8000, Jaguar® HP-20 et Jaguar® HP-23. Selon un mode de
10 réalisation préféré de l'invention, le polymère de galactomannane est le guar hydroxypropyle (figure 1C). Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le polymère de galactomannane est le guar hydroxyéthyle.

Les polymères de galactomannane ou les polymères de galactomannane dérivés ont habituellement un poids moléculaire compris entre 100 000 et 20 000 000 g/mol, de
15 préférence entre 500 000 et 15 000 000 g/mol, plus préférentiellement encore entre 1 000 000 et 10 000 000 g/mol, selon leur degré de polymérisation. Dans la présente invention, le poids moléculaire des polymères de galactomannane est déterminé par chromatographie de perméation sur gel (CPG), couplée à un détecteur DDL multi-
angles (MALLS). Cette technique donne des valeurs pondérales absolues basées sur le
20 poids moléculaire connu d'un standard de calibration extérieur. Le poids moléculaire du polymère de galactomannane est en fait la masse moléculaire en poids obtenue par CPG.

L'invention peut s'appliquer à tout polymère de galactomannane ou dérivé de polymère de galactomannane. La sulfonation des polysaccharides en général et du
25 guar en particulier peut être réalisée de nombreuses manières, toutes connues de l'homme de l'art.

Par exemple, la réaction d'un polymère de galactomannane avec des sultones peut être réalisée comme il es décrit dans le document US-2006/0.151.172. Les polymères de galactomannane peuvent également être pré-fonctionnalisés avant de réagir avec un agent de sulfonation. Par exemple, les polymères de galactomannane peuvent être pré-fonctionnalisés avec des doubles liaisons en utilisant de l'éther d'allyle et de glycidyle ou du bromure d'allyle. Ils réagiront ensuite avec du bisulfite de sodium, notamment en présence d'amino-oxydes, donnant ainsi des motifs sulfonés. Cette réaction est décrite de manière plus détaillée dans le document WO-2007/058.599. Un autre moyen de pré-fonctionnaliser les polymères de galactomannane consiste à dériver des hydroxyles en fonctions aldéhydes au moyen d'un clivage oxydant avec des périodates par exemple. Ceci pourrait également être effectué par une oxydation avec du TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl) ou similaire. Ensuite, les polymères de galactomannane pré-fonctionnalisés réagissent soit avec du bisulfite de sodium, comme l'enseigne le document US-2008/0.300.149, soit avec du sulfite de sodium selon le document US-2007/0.015.678, afin d'obtenir la sulfonation du polymère de galactomannane selon l'invention. Un autre mode de sulfonation du galactomannane consiste à greffer un agent de sulfonation par polymérisation radicalaire ou par addition de Michael par exemple. De telles réactions sont décrites dans les documents US-5.378.830, US-2008/020.948 et US-2008/021.167.

Comme il est connu de l'homme de l'art, le degré de sulfonation des polymères de galactomannane peut être adapté par variation des conditions de la réaction (par exemple l'agent de sulfonation, le temps de réaction, la température de réaction).

Tout agent de sulfonation contenant un groupe sulfonate peut être utilisé pour produire le polymère de galactomannane sulfoné selon la présente invention. L'agent de sulfonation est choisi dans le groupe comportant : acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), sulfonate de vinyle de sodium (SVS), (meth)allyl sulfonate de sodium, styrène sulfoné, acide (meth)allyloxybenzène sulfonique, sulfonate

1-allyloxy 2 hydroxypropyle de sodium, chlorohydroxypropanesulfonate de sodium (CHPSNa), bisulfite de sodium, sulfone cyclique (telle que 1,3-propylsulfone ou 1,4-butylsulfone), styrène sulfonate de sodium (SSS). Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'agent de sulfonation est l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique ou le chlorohydroxypropanesulfonate de sodium. Selon un autre mode de réalisation préféré, l'agent de sulfonation est le sulfonate de vinyle de sodium (SVS).

L'expression « degré de substitution » (DS) telle qu'employée ici désigne la substitution moyenne d'agent de sulfonation par motif sucre anhydro dans le polymère de galactomannane. Dans le polymère de galactomannane, comme chaque cycle de sucre contient en moyenne 3 fonctions hydroxyles, le DS varie entre 0 et 3. Un DS = 1 signifie que, en moyenne, 1 groupe sulfoné a été greffé par cycle de sucre, alors que 2 des 3 hydroxyles initiaux sont toujours intacts. Un DS = 3 signifie que, en moyenne, 3 groupes sulfonés ont été greffés par cycle de sucre, c'est-à-dire qu'il ne reste pas d'hydroxyle libre.

La présente invention fournit donc un polymère de galactomannane présentant des valeurs de degré de substitution (DS) comprises entre 0,2 et 3. Selon un mode de réalisation préféré, les valeurs de DS sont comprises entre 0,25 et 2,5 et de préférence entre 0,5 et 2,2.

Selon l'invention, la concentration du polymère de galactomannane dans le fluide d'injection est comprise entre 0,5 et 5 g/l. Selon un mode de réalisation préféré, la concentration varie entre 0,7 et 3 g/l.

Le composant du fluide d'injection présentant la plus forte concentration est l'eau. Typiquement, l'eau sera majoritairement présente dans le fluide en pourcentage pondéral. L'eau est typiquement présente dans une proportion pondérale d'environ 50 % ou plus, plus typiquement d'environ 80 % ou plus par rapport au poids de fluide. L'eau peut provenir de n'importe quelle source à condition que cette source ne contienne pas d'impuretés chimiquement ou physiquement incompatibles avec les

autres composants du fluide (par exemple en provoquant une précipitation indésirable). L'eau n'a pas besoin d'être potable, elle peut être saumâtre et contenir des sels de métaux tels que le sodium, le potassium, le calcium, le zinc, le magnésium, etc., ou d'autres matériaux typiques des sources d'eau rencontrées dans ou à
5 proximité de champs de pétrole.

Le fluide d'injection peut éventuellement contenir un gaz tel que l'air, l'azote ou le dioxyde de carbone, de manière à avoir un fluide ou une mousse énergétique. Le fluide d'injection peut contenir tous les produits chimiques classiques que l'on trouve dans de tels fluides, comme des additifs anti-corrosion, des désoxygénants, des
10 inhibiteurs de tartre ou tout autre type d'inhibiteur de dépôt, des sels, de la soude ou une autre base, des acides, des tensioactifs, etc.

La méthode selon la présente invention peut éventuellement être précédée d'une étape de fracturation hydraulique. Dans le cadre d'une opération de fracturation hydraulique, un fluide de fracturation tel que de l'eau est injecté dans un puits et en
15 direction de la face de la formation, à une pression et à un débit suffisants pour s'affranchir de la pression de couverture de la formation, et initier la création et/ou l'extension d'une fracture dans la formation.

L'invention ayant fait l'objet d'une description générale, les exemples suivants illustrent des modes de réalisation particuliers de l'invention et en présentent les
20 avantages. Il est entendu que ces exemples sont donnés à titre d'illustration et ne limitent en aucun cas la portée de l'invention.

Exemple 1 : Exemple de synthèse de polymères de galactomannane substitué selon l'invention

Le greffage de l'agent de sulfonation sur le polysaccharide de guar est effectué
25 au moyen de procédés connus dans l'industrie des polysaccharides. Un des moyens

susceptibles d'être mis en œuvre consiste à greffer l'agent de sulfonation sur un guar hydroxypropyle (guar HP) en utilisant un procédé de dispersion eau/alcool.

Par exemple, le guar hydroxypropyle sulfoné – sulfonate de vinyle de sodium (guar HP-SVS / DS = 1,42), qui présente un degré de substitution (DS) de 1,42, est préparé
5 comme suit :

58 g de Jaguar® HP105 (lot # H0808487K, Rhodia Inc.) sont mis en suspension dans 450 ml d'isopropanol dans un réacteur en verre équipé d'un agitateur mécanique, d'une sonde de température, d'un réfrigérant et d'une ampoule d'addition. L'ampoule d'addition est utilisée pour ajouter, goutte à goutte :

- 10 - 52 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (50 %)
- 178,6 g d'une solution concentrée de SVS.

Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 60°C. La température est maintenue pendant 4 heures, puis le réacteur est refroidi à la température ambiante. La suspension ainsi obtenue est filtrée au moyen d'un filtre en céramique. La pâte
15 obtenue est redispersée dans 500 ml d'isopropanol/eau 80/20 vol/vol. L'acide acétique est alors ajouté à cette suspension pour neutraliser le produit. Cette suspension est ensuite filtrée. La pâte finalement obtenue est lavée deux fois avec 500 ml d'isopropanol/eau 80/20 vol/vol, puis la pâte est séchée à température ambiante et broyée.

20 La solution concentrée de SVS est obtenue sans préparation préalable à partir d'une solution de SVS à 25 % (fournie par Proviron) chauffée dans un évaporateur rotatif de manière à avoir une concentration finale égale à 44,9 %.

Le Jaguar® HP105 comporte en moyenne 0,6 groupes hydroxyles par motif de saccharide.

Les caractéristiques du composé synthétisé ont été étudiées. Le degré de substitution est mesuré par analyse quantitative par RMN ^{13}C selon le protocole suivant :

Des guar et des dérivés de guar de poids moléculaire élevé produisent des solutions visqueuses lorsqu'ils sont dissous dans de l'eau. Afin de réduire la viscosité de la solution, les chaînes de polysaccharides sont clivées avec de l'acide trifluoroacétique (TFA). Le TFA est choisi comme référence interne parce qu'il ne perturbe pas le spectre du guar.

Le processus typique du clivage du guar est le suivant : on disperse 1 gramme de guar dans 4 ml d'une solution de 1 :1 D_2O :TFA dans une fiole de réaction. La fiole est ensuite chauffée à 90°C pendant 2 heures au moins. Alternativement, le clivage des chaînes de polymère peut également s'effectuer au moyen d'un micro-onde à 80°C pendant environ 1 heure. L'échantillon est ensuite filtré et mis dans un tube RMN de 10 mm en vue d'une analyse quantitative du carbone.

On mesure en premier lieu la largeur d'impulsion optimale (pw) et le temps de relaxation (d1), puis on procède à l'analyse quantitative du ^{13}C . Les résultats obtenus avec un Varian UnityInova de 400 MHz sont présentés dans la figure 2. Le degré de substitution est calculé à partir de l'intensité de carbones issus des greffes de groupes sulfonés et de l'intensité des carbones anomériques, mesurées toutes deux par RMN ^{13}C . L'un des deux carbones appartenant aux greffes sulfonées apparaît habituellement vers 50-54 ppm, tandis que les carbones anomériques apparaissent généralement autour de 95-105 ppm. Le degré de substitution est obtenu en divisant l'intensité du pic appartenant aux greffes sulfonées par l'intensité du carbone anomérique.

Les poids moléculaires moyens sont mesurés par diffusion de lumière laser multi-angles (MALLS - Multi Angle Laser Light Scattering) couplée à une colonne de chromatographie de perméation sur gel. Le protocole est décrit ci-dessous :

Colonne :	Phenomenex Polysep-GFC P5000 et P4000 en série
Phase mobile :	100 mM NaNO ₃ , 100 mM LiCl
Débit :	0,6 ml/min
Détecteurs :	détecteur Agilent 1100 RI, Wyatt MiniDAWN MALS
5 Volume injecté :	200 µl
Température :	ambiante
Durée :	50 minutes.

Les échantillons sont dissous dans la phase mobile à 0,1 % poids et filtrés au moyen de filtres PVDF de 0,45 µm avant injection. Le détecteur MALLS est calibré au moyen
10 d'oxyde de polyéthylène à 32 500 Da.

Les résultats obtenus pour le guar HP-SVS/DS = 1,42 sont donnés dans la figure 3.

La figure 3A représente le signal issu du détecteur de diffusion de lumière et la figure 3B montre le signal issu du détecteur d'indice de réfraction. L'axe des X représente le temps d'élution qui correspond au temps nécessaire aux chaînes de
15 polymères pour quitter la colonne de chromatographie d'exclusion stérique.

La masse moléculaire en poids obtenue pour le guar HP-SVS/DS = 1,42 s'élève à 2 300 000 g/mole.

Exemple 2 : Etude des propriétés d'injectivité

L'étude des propriétés d'injectivité des polymères de galactomannane selon
20 l'invention s'effectue en mesurant la perte de charge induite par l'écoulement (débit constant) à travers une membrane poreuse (pores de 5 µm) en fonction du volume injecté. L'injectivité est directement corrélée à l'augmentation de la perte de charge, un colmatage du milieu poreux entraînant une forte augmentation de cette perte de charge. Plus le degré de colmatage du milieu poreux est élevé, plus la pression
25 augmente.

Les résultats sont présentés dans le tableau 4. Pour le guar HP (courbe n°1), la forte augmentation de la pression révèle un colmatage significatif de la membrane (c'est-à-dire une faible injectivité). Avec le guar HP sulfoné-SVS/DS = 0,53 (courbe n°2), une augmentation de pression moindre montre que l'injectivité s'est considérablement améliorée. Pour des valeurs de DS supérieures (courbes n°3 et n°4), la pression reste constante, ce qui indique l'absence de colmatage du milieu poreux.

Ces résultats montrent que l'injectivité augmente avec le degré de substitution (DS). Cette amélioration de l'injectivité est observée pour des valeurs du degré de substitution (DS) supérieures à 0,25, de préférence supérieures à 1 et de manière préférentielle supérieures à 1,5. Cette amélioration ne dépend ni du substrat qui est dérivé (guar natif ou guar préalablement dérivés), ni du monomère utilisé, le SVS étant le monomère de préférence mis en œuvre.

L'injectivité des échantillons sulfonés obtenus avec cette technique est comparable à celle des polyacrylamides de poids moléculaire élevé, considérés comme la référence dans le cadre d'applications à la récupération assistée de pétrole.

Exemple 3 : Etude de l'adsorption statique sur de l'argile

Une série d'expériences est menée afin d'évaluer le niveau d'adsorption des différents polymères étudiés. On utilise à cet effet la méthode bien connue de déplétion. Elle consiste à mélanger des solutions de polymères avec des suspensions d'argile naturelle et à mesurer l'adsorption obtenue. La procédure mise en œuvre est la suivante :

La suspension d'argile est préparée en ajoutant une quantité précise de Speswhite™ (Imerys S.A.) à 10 ml d'eau de mer (pH=7) dans un tube centrifuge Nalgene® (réf. 3110-9500 Nalgene). Ces tubes en PPCO (copolymères blocs éthylène-propylène) ont été choisis pour leur excellente résistance aux solvants et leur absence

d'interaction avec l'argile. L'échantillon est mélangé pendant 15 minutes à 700 t/min à l'aide d'un agitateur magnétique. Un volume équivalent de solution de polymère est introduit dans le tube. Afin d'assurer un bon contact entre les surfaces minérales et les chaînes de polymères, le mélange est agité pendant 24 heures à 700 t/min. Toutes ces

5 étapes sont effectuées à température ambiante. L'argile est ensuite séparée de la solution par centrifugation (13 000 t/min pendant 1 heure). La quantité de polymère adsorbé est déterminée à partir de la différence entre la concentration des polymères dans le surnageant avant et après contact. Elle est mesurée au moyen d'un analyseur de carbone organique total (Shimadzu TOC 5050).

10 On utilise à titre de comparaison un polyacrylamide hydrolysé classique, le FLOPAAM 3630S (VE4327, SNF Floerger) (appelé HPAM ou HPAM 3630S dans le reste de la description).

Les essais sont réalisés à force ionique fixe dans de l'eau de mer synthétique contenant :

- 15 - NaCl : 24,79 g/l,
- MgCl₂ 6 H₂O : 11,79 g/l,
- KCl : 0,8g/l,
- CaCl₂ 2 H₂O : 1,6g/l,
- NaN₃ (bactéricide) : 0,4g/l.

20 La saumure est filtrée au moyen de membranes Millipore™ de 0,22 µm, puis utilisée comme solvant pour les polymères de guar et pour le HPAM.

Le rapport solide/liquide (S/L) est défini comme la quantité d'argile exprimée en mg par 100 ml de solution. Sa valeur a une grande influence sur les résultats expérimentaux :

- s'il est trop bas, l'adsorption peut être difficile à déterminer par manque de sensibilité (au moins 10 % de polymères doivent être adsorbés),
- s'il est trop élevé, des particules d'argile peuvent flocculer et rendre la surface inaccessible aux chaînes de polymères.

5 A la fois pour garantir une bonne précision et limiter l'agrégation de kaolin, le rapport S/L est fixé à 1 %.

Les résultats obtenus avec le guar HP (cercle noir), le guar HP-SVS / DS = 0,7 (cercle blanc), le guar HP-SVS / DS = 1,57 (carré blanc) et le HPAM (croix) sont présentés dans la figure 5.

10 Les expériences ont montré que la présence de quelques groupes de sulfonates est très efficace pour réduire de manière significative l'adsorption des guar HP. Le HPAM présente une valeur plateau de l'isotherme de 7 mg/g, proche de celle du guar HP.

Exemple 4 : Etude de la résistance à la dégradation mécanique

15 D'autres expériences ont été conduites en vue d'étudier la résistance à la dégradation mécanique des polymères de galactomannane selon l'invention.

Au cours des processus d'injection de polymères, les fluides en déplacement sont soumis à des écoulements d'élongation et des taux de cisaillement élevés, en particulier au sein des dispositifs d'injection, duses, vannes et pompes. En
20 conséquence, les macromolécules peuvent se dégrader et perdre leur capacité d'épaississement. C'est pourquoi l'évaluation d'un polymère inclut sa capacité à résister aux contraintes mécaniques.

On utilise un appareil capillaire d'essai de cisaillement pour tester la résistance mécanique des solutions de guar HP-SVS / DS = 1,57. Cet appareil est conforme aux
25 recommandations RP63 formulées par l'API pour l'évaluation des polymères utilisés dans le cadre d'opérations de récupération assistée (première édition, 1^{er} juin 1990,

confirmée 2000). Il permet de pousser l'échantillon dans un tube capillaire à différents niveaux de pression compris entre 0,7 et 7 bars (1 bar = 10^5 Pa). La dégradation due au cisaillement qui en résulte pour la solution de polymères est évaluée en mesurant sa viscosité à 25°C, avant et après l'essai de cisaillement, avec un viscosimètre standard (Contraves LS 30). La concentration du guar HP-SVS et du HPAM s'élève à 1,5 g/mol.

Toutes les courbes d'écoulement (figure 6) obtenues pour les solutions de guar sulfoné (guar HP-SVS / DS = 1,57) se superposent parfaitement, montrant ainsi l'absence de dégradation mécanique. La viscosité de la solution de guar sulfoné est la même au début et à la fin de l'expérience. Par contre, le HPAM classique présente une baisse importante de viscosité qui résulte de la scission de ses chaînes.

Ces résultats montrent que les polysaccharides sulfonés selon l'invention sont beaucoup plus résistants à la dégradation mécanique que le HPAM 3630S classique utilisé dans les méthodes d'injection. Il apparaît qu'il n'y a pas de scission des chaînes de polymères sulfonés ou de baisse de la masse moléculaire.

Exemple 5 : Etude de l'injection au sein de milieux poreux

Deux polymères de guar HP sont choisis en vue d'une évaluation dans des milieux poreux. Le premier polymère est un guar HP standard. Le second polymère est un guar HP sulfoné (guar HP-SVS) présentant un degré de substitution de 1,57. Ces polymères sont comparés au polymère industriel FLOPAAM 3630S (également appelé HPAM ou HPAM 3630S dans la suite de la description) fabriqué par SNF Floerger.

Le solvant mis en œuvre pour préparer les solutions de polymères est de l'eau de mer synthétique. La composition de l'eau de mer synthétique est identique à celle décrite ci-dessus. La saumure est filtrée au moyen de membranes Millipore™ MF de 0,22 μ m, puis dégazée sous vide et placée sous hélium afin d'empêcher la formation de bulles dans le milieu poreux lors d'essais d'injection sur carottes. Ces essais sont réalisés à 50°C. La carotte utilisée est un grès naturel Clashach. Il est remarquable pour ses

surcroissances de quartz qui produisent des grès cimentés présentant des porosités de 12 à 18 % et des perméabilités comprises entre 0,2 et 1,5 Darcy ($1 \text{ Darcy} = 9,87 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$). La minéralogie du grès Clashach est constituée de 95 % de quartz et d'une faible fraction d'argile (< 1 % d'illite). Du fait de cette faible teneur en argile, l'échantillon de

5 Clashach est classé parmi les grès modérément propres. Pour nos expériences, nous avons choisi des carottes présentant une perméabilité moyenne à la saumure proche de 0,8 Da et une porosité d'environ 17 %.

Les roches d'affleurement sont constituées d'échantillons de carottes homogènes découpées dans un même bloc de grès. De petites carottes sont prélevées sur

10 l'échantillon, puis séchées et disposées dans un manchon en viton (épaisseur 5 mm), puis placées dans une cellule Hassler. Ces petites carottes présentent un diamètre de 4 cm et une longueur comprise entre 6 et 7 cm. Le manchon est maintenu sous une pression de couverture d'azote de 3000 kPa afin d'assurer l'étanchéité latérale de la carotte. La pression de pore est fixée à 2 bars au moyen d'une soupape de contre-

15 pression en sortie de cellule. La carotte est lavée avec plusieurs volumes de saumure (eau de mer) injectée dans les pores et la perméabilité est déterminée à différents débits. Le support de carotte est placé dans un four thermostaté régulé à 50°C. Un capillaire en titane est disposé en ligne afin de déterminer les viscosités de volume des solutions de polymères, à la fois en amont et en aval de la carotte (grâce à une

20 dérivation), ce qui a permis de procéder à des mesures d'adsorption par bilan de matière. Des pompes à débit constant (Pharmacia® P500, Labotron, Quizix) sont utilisées pour injecter soit de l'eau soit des solutions de polymères. Des transducteurs différentiels très précis et de sensibilité élevée (15, 75, 300, 900 mbars et 18 bars, pleine

25 échelle, avec une précision de 0,2 %) permettent de suivre la réduction de la mobilité ou de la perméabilité au sein des carottes, ainsi que la viscosité des polymères par la mesure des pertes de charge à travers le capillaire en ligne. Un collecteur de fractions

est placé à la sortie du dispositif, en aval de la vanne à pression constante, pour effectuer des mesures de viscosité complémentaires (faible cisaillement).

On trouvera ci-dessous la description de séquences générales de conditions d'écoulements monophasiques pour HPAM, guar HP et guar HP sulfoné (guar HP-SVS / DS = 1,57) respectivement.

HPAM

1. Injection préliminaire dans les pores de plusieurs volumes de saumure à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$,
2. Injection d'eau de mer à différents débits et détermination de la perméabilité absolue k_w ,
- 10 3. Première injection d'un front de polymères (concentration $C = 0,4 \text{ g/l}$), à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$, correspondant à de faibles taux de cisaillement ($4,5 \text{ s}^{-1}$), et détermination de la réduction de la mobilité R_m ,
4. Injection d'eau de mer à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$ en vue d'éliminer les molécules non adsorbées,
- 15 5. Seconde injection d'un front de polymères ($C = 0,4 \text{ g/l}$), à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$. Les différences entre le premier front et le second front de polymères donnent la mesure de l'adsorption des polymères dans la carotte,
6. Injection d'eau de mer à différents débits, permettant la détermination de la réduction de la perméabilité R_k en fonction d'un taux de cisaillement maximum dans
20 les seuils de pores,
7. Troisième injection de polymère ($C = 1,5 \text{ g/l}$), à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$ et détermination de la réduction de la mobilité R_m ,
8. Injection de bouchons successifs de polymères (HPAM) de même concentration ($C = 1,5 \text{ g/l}$) et à débit croissant (jusqu'à $50 \text{ cm}^3/\text{h}$). Détermination de la réduction de la
25 mobilité R_m ,

9. Injection d'eau de mer à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$ en vue d'éliminer les molécules non adsorbées, puis injection à différents débits permettant la détermination de la réduction de la perméabilité R_k .

Guar HP

- 5 1. Injection préliminaire dans les pores de plusieurs volumes de saumure à $2 \text{ cm}^3/\text{h}$.
2. Injection d'eau de mer à différents débits et détermination de la perméabilité absolue k_w .
3. Première injection de polymères (concentration $C = 1,5 \text{ g/l}$), à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$, correspondant à de faibles taux de cisaillement ($5,7 \text{ s}^{-1}$) et détermination de la
- 10 réduction de la mobilité R_m .
4. Injection de bouchons successifs de polymères de même concentration ($C = 1,5 \text{ g/l}$) et à débit croissant ($10 \text{ cm}^3/\text{h}$ et 20 cm^3). Détermination de la réduction de la mobilité R_m .
5. Injection d'eau de mer à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$ en vue d'éliminer les molécules non
- 15 adsorbées, puis injection à différents débits permettant la détermination de la réduction de la perméabilité R_k .

Guar sulfoné (Guar HP-SVS / DS = 1,57)

1. Injection préliminaire dans les pores de plusieurs volumes de saumure à $2 \text{ cm}^3/\text{h}$.
2. Injection d'eau de mer à différents débits et détermination de la perméabilité
- 20 absolue k_w .
3. Première injection d'un front de polymères (concentration $C = 1 \text{ g/l}$), à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$, correspondant à de faibles taux de cisaillement ($6,2 \text{ s}^{-1}$) et détermination de la réduction de la mobilité R_m .
4. Injection d'eau de mer à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$ en vue d'éliminer les molécules non
- 25 adsorbées.

5. Seconde injection d'un front de polymères ($C = 1 \text{ g/l}$), à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$. Les différences entre le premier front et le second front de polymères donnent la mesure de l'adsorption des polymères dans la carotte.

6. Injection d'eau de mer à différents débits, permettant la détermination de la réduction de la perméabilité R_k en fonction d'un taux de cisaillement maximum dans les seuils de pores.

7. Troisième injection d'un front de polymère ($C = 2 \text{ g/l}$), à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$.

8. Injection d'eau de mer à différents débits.

Les mesures d'adsorption nécessitent l'injection de solutions de polymères relativement diluées afin d'obtenir une bonne précision entre les deux fronts (étapes 3 et 5).

La réduction de la mobilité R_m mesure la viscosité apparente de la solution de polymères qui s'écoule dans le milieu. Elle prend en compte à la fois la viscosité du système chimique et la réduction de la perméabilité due à l'adsorption. Elle est reliée à la perte de charge au moyen de l'équation suivante :

$$R_m = \Delta P_{\text{polymer}} / \Delta P_{\text{brine}} \quad (1)$$

$\Delta P_{\text{polymer}}$ est la perte de charge pendant l'écoulement du polymère dans la carotte, et ΔP_{brine} est la perte de charge pendant l'écoulement de la saumure avant l'injection du système chimique.

$\Delta P_{\text{polymer}}$ et ΔP_{brine} sont déterminés au même débit. R_m est également appelé facteur de résistance RF.

De manière classique, au cours d'une expérience, on détermine l'évolution de la réduction de la mobilité (R_m) en fonction du volume injecté (V). Après l'injection de plusieurs volumes dans les pores, les performances du polymère, en termes d'injectivité, sont évaluées en calculant la pente de la courbe R_m en fonction de V (dR_m/dV).

Le fait d'obtenir un régime stationnaire ($dR_m/dV \sim 0$) signifie que l'on est en présence d'une très bonne injectivité et d'une bonne propagation en profondeur du polymère. Plus la valeur dR_m/dV est élevée, plus l'injectivité et la qualité de propagation seront médiocres.

- 5 La réduction de la perméabilité R_{k_w} prend en compte l'effet de l'adsorption/rétention ou éventuellement du colmatage au sein de la carotte. Elle est égale à :

$$R_{k_w} = \Delta P_{\text{brine after polymer}} / \Delta P_{\text{brine before polymer}} \quad (2)$$

R_{k_w} est également appelé facteur de résistance résiduelle R_{RF_w} .

10 Résultats de l'essai avec la solution de HPAM

- L'expérience d'injection sur carottes est réalisée avec une solution de HPAM filtrée au moyen d'un filtre Nylon de 10 μm comme décrit ci-dessus. Des injections successives de bouchons de saumure et de polymère donnent les valeurs de la réduction de mobilité et de perméabilité en fonction de la concentration en polymère (0,4 g/l et 1,5 g/l) dans une carotte de Clashach (perméabilité $k_w = 1258 \text{ mD}$).

- Le premier front de solution de HPAM ($C = 0,4 \text{ g/l}$) est injecté à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$, ce qui correspond à un taux de cisaillement de $4,5 \text{ s}^{-1}$ et à une vitesse de $0,44 \text{ m/j}$ (m/j signifie 1 mètre/jour). La viscosité relative de la solution est $\eta_r = 2,4$. La réduction de la mobilité R_{m_1} augmente jusqu'à atteindre environ 4,1 (après injection dans les pores d'un volume PV de 1,5), la viscosité de l'effluent atteignant 100 % de la viscosité de la solution injectée après injection d'un volume PV d'environ 1,8 ($27,8 \text{ cm}^3$). Les molécules libres sont balayées par la saumure à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$ et la réduction de la perméabilité est déterminée à un débit de $4 \text{ cm}^3/\text{h}$ (taux de cisaillement = $4,5 \text{ s}^{-1}$) avec $R_k = 1,6$.

- Le deuxième front de solution de HPAM est injecté (volume PV 6,6) à la même concentration ($C = 0,4 \text{ g/l}$) et au même débit ($4 \text{ cm}^3/\text{h}$). La réduction de la mobilité

augmente jusqu'à atteindre environ 4,15 (après injection dans les pores d'un volume PV de 1,0), puis reste à peu près constante ($dR_m/dV \sim 0$). La viscosité de l'effluent atteint 100 % de la viscosité de la solution injectée après injection d'un volume PV inférieur à 1,6 (24,8 cm³). Les molécules libres sont balayées par la saumure à 4 cm³/h et la réduction de la perméabilité R_{k_2} est déterminée avec des débits croissants compris entre 4 cm³/h (taux de cisaillement = 4,5 s⁻¹, $R_{k_2} = 1,6$) et 50 cm³/h (taux de cisaillement = 56,6 s⁻¹, $R_{k_2} = 1,85$). On observe un comportement légèrement rhéoépaississant.

L'adsorption déterminée par bilan de matière à partir de la mesure de la concentration de l'effluent en fonction du volume injecté dans les pores donne 10 µg/g.

Un troisième front de solution de HPAM est injecté à $C = 1,5$ g/l et au même débit (4 cm³/h).

La réduction de la mobilité R_{m_1} augmente jusqu'à atteindre environ 17,7, puis elle reste constante ($dR_m/dV \sim 0$) autour du volume injecté PV de 8 correspondant à l'injection de 124 cm³ (fig.7). La viscosité de l'effluent atteint 100 % de la viscosité de la solution injectée après injection d'un volume PV inférieur à 2.

Les résultats de l'injection de HPAM sont présentés dans le tableau ci-après.

Résultats de l'essai avec le guar HP

L'expérience d'injection sur carottes est réalisée avec une solution de guar HP filtrée au moyen d'un filtre Nylon de 10 µm comme décrit ci-dessus. Lorsque le guar HP est injecté à 1,5 g/l dans un grès Clashach (perméabilité $k_w = 872$ mD), la réduction de la mobilité R_{m_1} augmente jusqu'à atteindre environ 6,5, puis on observe une augmentation linéaire ($dR_m/dV \sim 0,45$) autour du volume injecté PV de 10 correspondant à l'injection de 133 cm³ (fig.7). Malgré cette injectivité relativement faible du guar HP, la concentration de l'effluent se stabilise autour d'une valeur proche

de 97 %, par référence à la solution mère. Le fait que la réduction de la mobilité présente une valeur élevée et n'atteigne pas l'équilibre est probablement dû à la rétention de cellulose (microfibrilles) ou d'hémicellulose, sans qu'aucun effet ait été détecté sur les mesures de viscosité de l'effluent. Les résultats relatifs à l'injection de guar HP sont présentés dans le tableau ci-après.

Résultats de l'essai avec le guar HP sulfoné

L'expérience d'injection sur carottes est réalisée avec une solution de guar HP-SVS après une première filtration au moyen de filtres Durieux de 12-15 μm , puis une seconde ultrafiltration au moyen d'une membrane 20 000 MWCO, comme décrit ci-dessus. Des injections successives de bouchons de saumure et de polymère donnent les valeurs de la réduction de mobilité et de perméabilité en fonction de la concentration en polymère (1 g/l et 2 g/l) dans une carotte de Clashach (perméabilité $k_w = 729 \text{ mD}$).

Le premier front de solution de guar HP-SVS ($C = 1 \text{ g/l}$) est injecté à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$, ce qui correspond à un taux de cisaillement de $6,2 \text{ s}^{-1}$ et à une vitesse de $0,48 \text{ m/j}$. La viscosité relative de la solution est basse pour cette concentration ($\eta_r = 1,67$). La réduction de la mobilité R_{m1} augmente jusqu'à atteindre environ 1,58 (après injection dans les pores d'un volume PV de 1,2), la viscosité de l'effluent atteignant 100 % de la viscosité de la solution injectée après injection d'un volume PV d'environ 2 ($26,6 \text{ cm}^3$). Les molécules libres sont balayées par la saumure à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$ et la réduction de la perméabilité est déterminée à un débit de $4 \text{ cm}^3/\text{h}$ (taux de cisaillement = $6,2 \text{ s}^{-1}$) avec $R_k = 1,03$.

Le deuxième front de solution de guar HP-SVS est injecté (volume PV 6) à la même concentration ($C = 1 \text{ g/l}$) et au même débit ($4 \text{ cm}^3/\text{h}$). La réduction de la mobilité augmente jusqu'à atteindre environ 1,78 (après injection dans les pores d'un volume PV de 1,2), puis reste à peu près constante ($dR_m/dV \sim 0,0015$). La viscosité de l'effluent atteint 100 % de la viscosité de la solution injectée après injection d'un volume PV inférieur à 2 ($26,6 \text{ cm}^3$). Les molécules libres sont balayées par la saumure à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$ et

la réduction de la perméabilité Rk_2 est déterminée, comme pour Rm_2 , avec des débits croissants compris entre 4 cm³/h (taux de cisaillement = 6,2 s⁻¹, $Rk_2 = 1,12$) et 50 cm³/h (taux de cisaillement = 77,5 s⁻¹, $Rk_2 = 1,12$).

L'adsorption déterminée par bilan de matière à partir de la mesure de la
5 concentration de l'effluent en fonction du volume injecté dans les pores donne 4 µg/g.

Un troisième front de solution de guar HP-SVS est injecté à $C = 2$ g/l et au même débit (4 cm³/h). La réduction de la mobilité augmente jusqu'à atteindre environ 3 (après injection d'un volume PV ~ 2), puis elle reste à peu près constante ($dRm/dV \sim 0$) pendant l'injection (PV 13,1). La viscosité de l'effluent atteint 100 % de la viscosité de la
10 solution injectée après injection d'un volume PV inférieur à 2.

La réduction de la mobilité Rm_3 est également déterminée à des débits croissants compris entre 4 cm³/h (taux de cisaillement = 6,2 s⁻¹, $Rm_3 = 3,2$) et 50 cm³/h (taux de cisaillement = 77,5 s⁻¹, $Rm_3 = 2,9$). On observe un léger effet rhéoépaississant. Les molécules libres sont balayées par la saumure à 4 cm³/h et la réduction de la
15 perméabilité Rk_3 est déterminée, comme pour Rm_3 , à des débits croissants compris entre 4 cm³/h (taux de cisaillement = 6,2 s⁻¹, $Rk_3 = 1,1$) et 50 cm³/h (taux de cisaillement = 77,5 s⁻¹, $Rk_3 = 1,12$).

Les résultats comparatifs relatifs à la réduction de la mobilité (figure 7) font apparaître les bonnes propriétés d'injectivité du guar HP sulfoné (pente très faible $s =$
20 0,0015, courbe 3) par rapport au guar HP ($s = 0,45$, courbe 2). Les propriétés d'injectivité de la solution de guar HP-SVS / DS = 1,57 sont comparables à celles des copolymères synthétiques HPAM ($s \sim 0$, courbe 1).

Les résultats obtenus à l'issue des essais d'injection sur carottes sont résumés dans le tableau 2. Ils confirment les très bonnes propriétés, en termes d'injectivité et

d'adsorption dynamique, de la solution de guar HP-SVS / DS = 1,57 (2,8 µg/g contre 10 µg/g pour le HPAM et 17 µg/g pour le guar HP).

Polymère	Concentration du polymère (mg/l)	Filtration	$k_{Sw=1}$ (µm ²)	PV à Sw=1 (cm ³)	dRm/dV	Adsorption (µg/g)
FLOAAPAM 3630S (HPAM)	400	Nylon 10 µm	1,25	15,5	~ 0	10
	1500				~ 0	-
HP Guar	1500	Nylon 10 µm	0,87	13,3	0,45	-
HP Guar-SVS / DS=1,57	666	Durieux 12- 15 µm	0,73	13,1	0,0015	2,8
	1333				~ 0	

Tableau 2 : Comparaisons entre le guar HP, le HPAM et la solution de guar HP-SVS / DS =

5 1,57

REVENDICATIONS

- 1) Méthode de récupération assistée de pétrole comprenant les étapes suivantes :
 - a) on injecte dans une formation pétrolifère souterraine un fluide d'injection aqueux par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs puits d'injection,
 - 5 b) on déplace le fluide d'injection aqueux au sein de la formation en direction d'un ou de plusieurs puits de production,
 - c) on récupère le pétrole par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs puits de production,
- 10 ledit fluide d'injection aqueux comportant au moins un polymère de galactomannane substitué par au moins un agent de sulfonation, le degré de substitution du polymère de galactomannane étant compris entre 0,25 et 2,5.
- 2) Méthode de récupération assistée de pétrole selon la revendication 1, dans laquelle le polymère de galactomannane est le guar natif.
- 3) Méthode de récupération assistée de pétrole selon la revendication 1, dans
 - 15 laquelle le polymère de galactomannane est un polymère de galactomannane dérivé choisi au sein du groupe constitué des guar suivants : guar hydroxypropyle (guar HP), guar carboxyméthyle (guar CM), guar carboxyméthyle hydroxypropyle (guar CMHP), guar hydroxyéthyle (guar HE), guar carboxyméthyle hydroxyéthyle (guar CMHE), guar modifié hydrophobiquement (guar HM), guar carboxyméthyle modifié
 - 20 hydrophobiquement (guar HMCM) guar hydroxyéthyle modifié hydrophobiquement (guar HMHE), guar hydroxypropyle cationique modifié hydrophobiquement (guar cationique HMHP), guar carboxyméthylhydroxypropyle modifié hydrophobiquement (guar HMCMHP) et guar cationique modifié hydrophobiquement (guar cationique HM).

- 4) Méthode de récupération assistée de pétrole selon la revendication 1, dans laquelle l'agent de sulfonation est choisi dans le groupe comportant : de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), sulfonate de vinyle de sodium (SVS), (meth)allyl sulfonate de sodium, styrène sulfoné, acide (meth)allyloxybenzène sulfonique, sulfonate 1-allyloxy 2 hydroxypropyle de sodium, chlorohydroxypropanesulfonate de sodium (CHPSNa), bisulfite de sodium, 1,3-propylsulfone, 1,4-butylysulfone, et styrène sulfonate de sodium (SSS).
- 5) Méthode de récupération assistée de pétrole selon la revendication 1, dans laquelle le polymère de galactomannane a un poids moléculaire compris entre 100 000 g/mol et 20 000 000 g/mol.
- 6) Méthode de récupération assistée de pétrole selon la revendication 1, dans laquelle le degré de substitution du polymère de galactomannane est compris entre 0,5 et 2,2.
- 7) Méthode de récupération assistée de pétrole selon la revendication 1, dans laquelle la concentration du polymère de galactomannane est comprise entre 0,5 et 5 g/l.
- 8) Fluide d'injection aqueux destiné à la récupération assistée de pétrole, comportant au moins un polymère de galactomannane substitué par au moins un agent de sulfonation, le degré de substitution du polymère de galactomannane étant compris entre 0,25 et 2,5.
- 9) Fluide d'injection aqueux selon la revendication 8, dans lequel le polymère de galactomannane est le guar natif.
- 10) Fluide d'injection aqueux selon la revendication 8, dans lequel le polymère de galactomannane est un polymère de galactomannane dérivé choisi au sein du groupe constitué des guar suivants : guar hydroxypropyle (guar HP), guar

carboxyméthyle (guar CM), guar carboxyméthyle hydroxypropyle (guar CMHP), guar hydroxyéthyle (guar HE), guar carboxyméthyle hydroxyéthyle (guar CMHE), guar modifié hydrophobiquement (guar HM), guar carboxyméthyle modifié hydrophobiquement (guar HMCM) guar hydroxyéthyle modifié hydrophobiquement
 5 (guar HMHE), guar hydroxypropyle cationique modifié hydrophobiquement (guar cationique HMHP), guar carboxyméthylhydroxypropyle modifié hydrophobiquement (guar HMCMHP) et guar cationique modifié hydrophobiquement (guar cationique HM).

11) Fluide d'injection aqueux selon la revendication 8, dans lequel l'agent de
 10 sulfonation est choisi dans le groupe comportant : de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), sulfonate de vinyle de sodium (SVS), (meth)allyl sulfonate de sodium, styrène sulfoné, acide (meth)allyloxybenzène sulfonique, sulfonate 1-allyloxy 2 hydroxypropyle de sodium, chlorohydroxypropanesulfonate de sodium (CHPSNa), bisulfite de sodium, 1,3-propylsultone, 1,4-butylsultone, et styrène sulfonate
 15 de sodium (SSS).

12) Fluide d'injection aqueux selon la revendication 8, dans lequel le polymère de galactomannane a un poids moléculaire compris entre 100 000 g/mol et 20 000 000 g/mol.

13) Fluide d'injection aqueux selon la revendication 8, dans lequel le degré de
 20 substitution du polymère de galactomannane est compris entre 0,5 et 2,2.

14) Fluide d'injection aqueux selon la revendication 8, dans lequel la concentration du polymère de galactomannane est comprise entre 0,5 et 5 g/l.

1/4

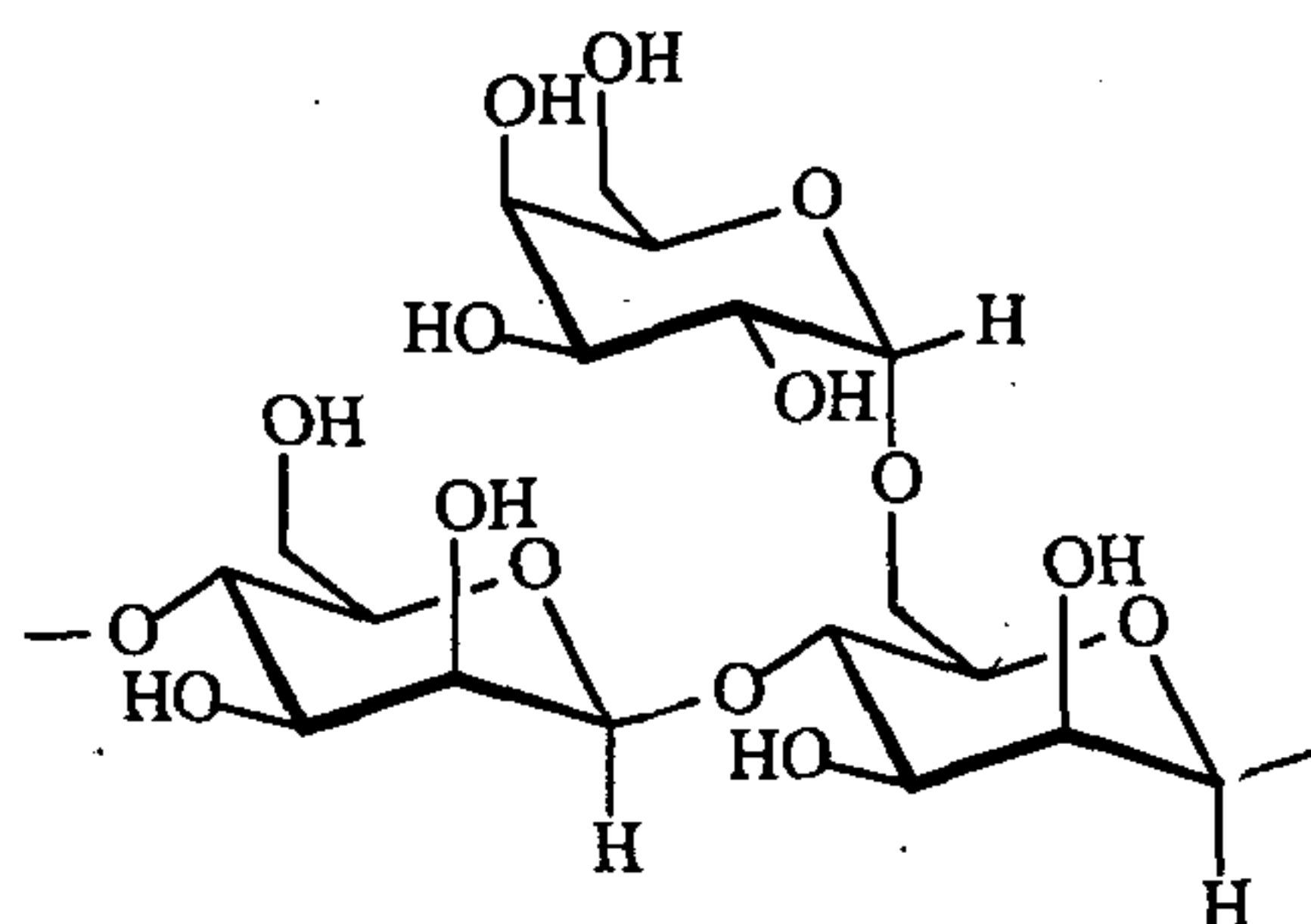


Figure 1A

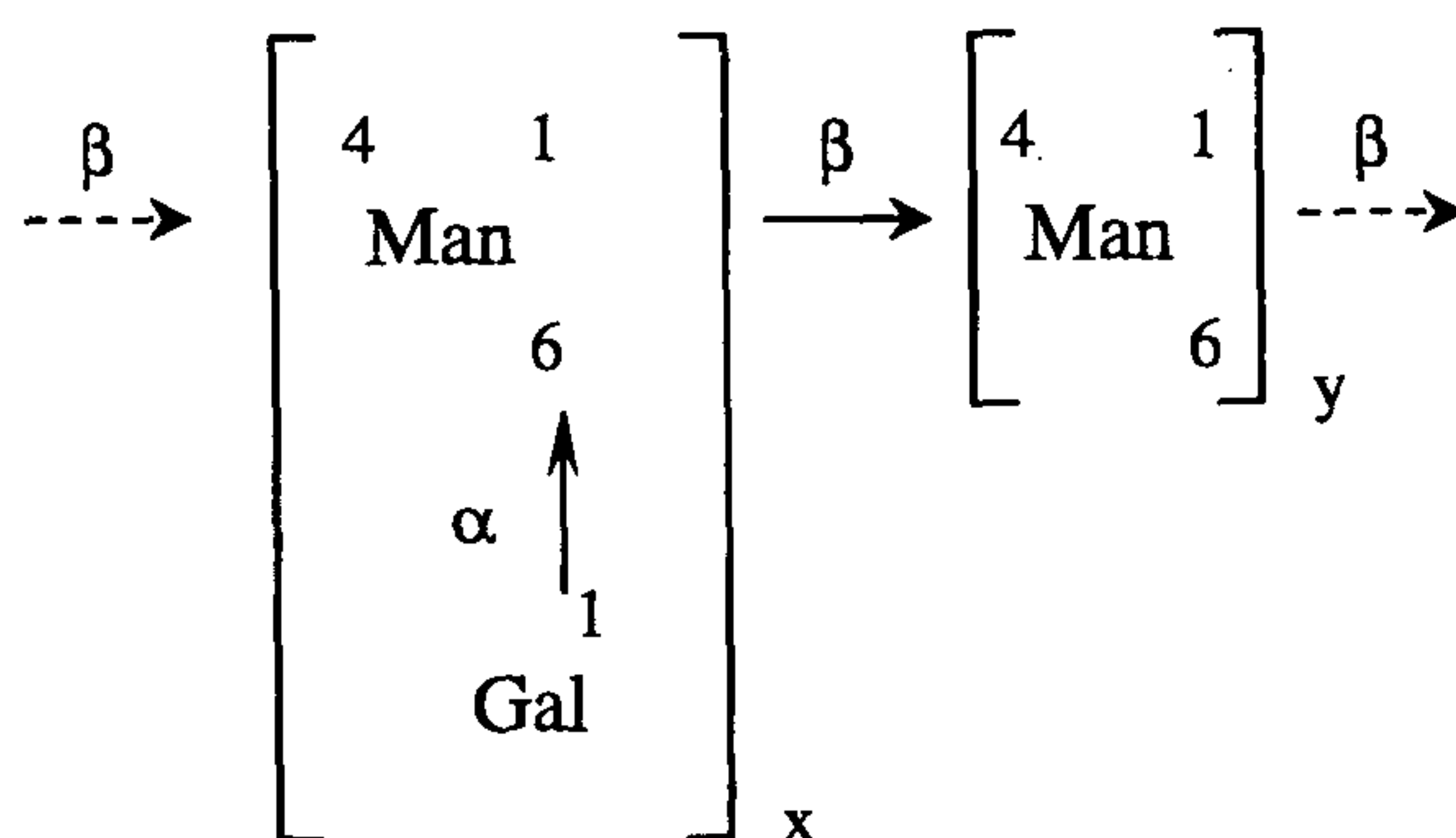


Figure 1B

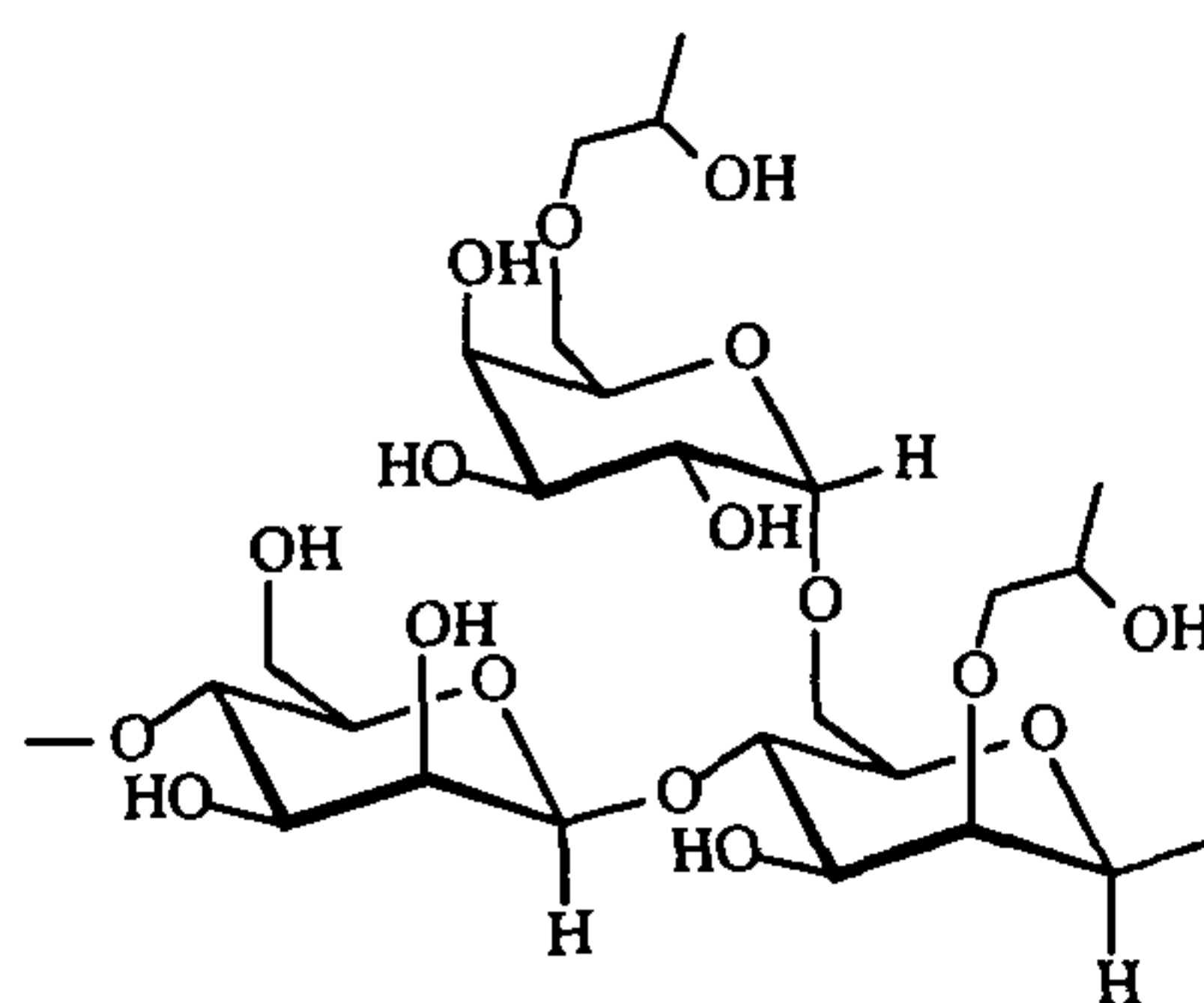


Figure 1C

2/4

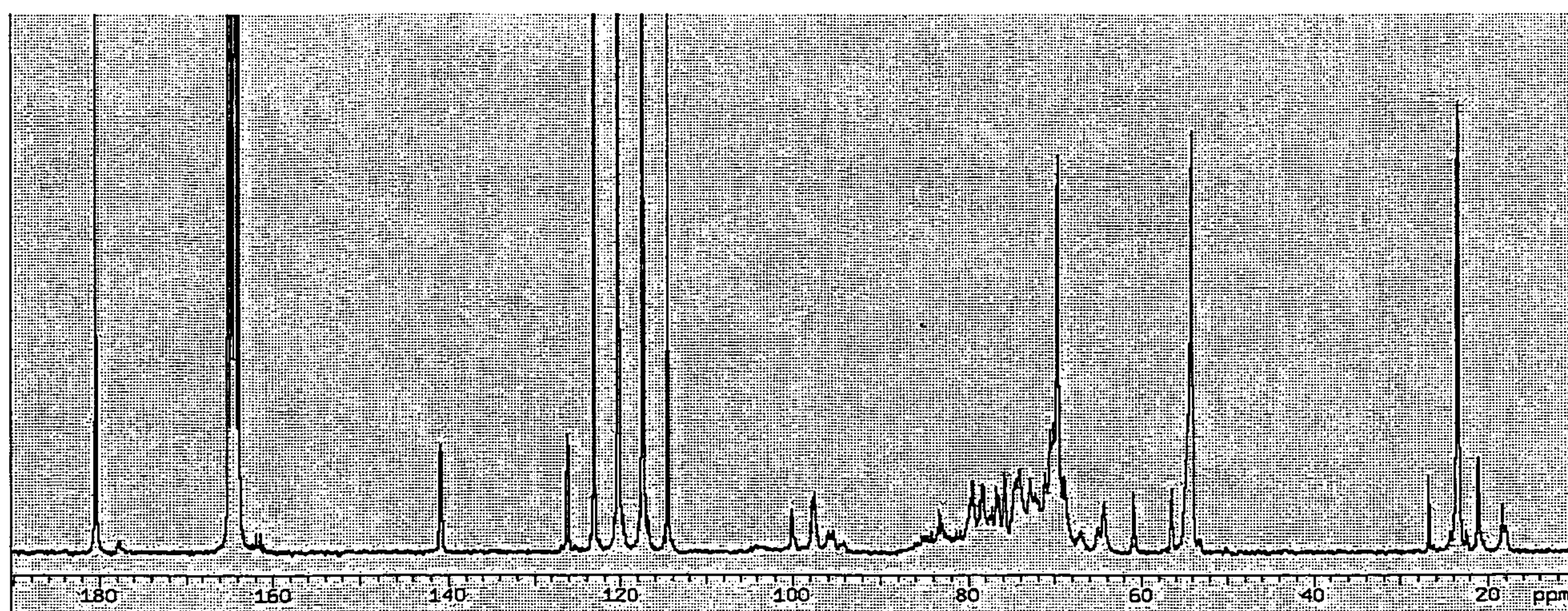


Figure 2

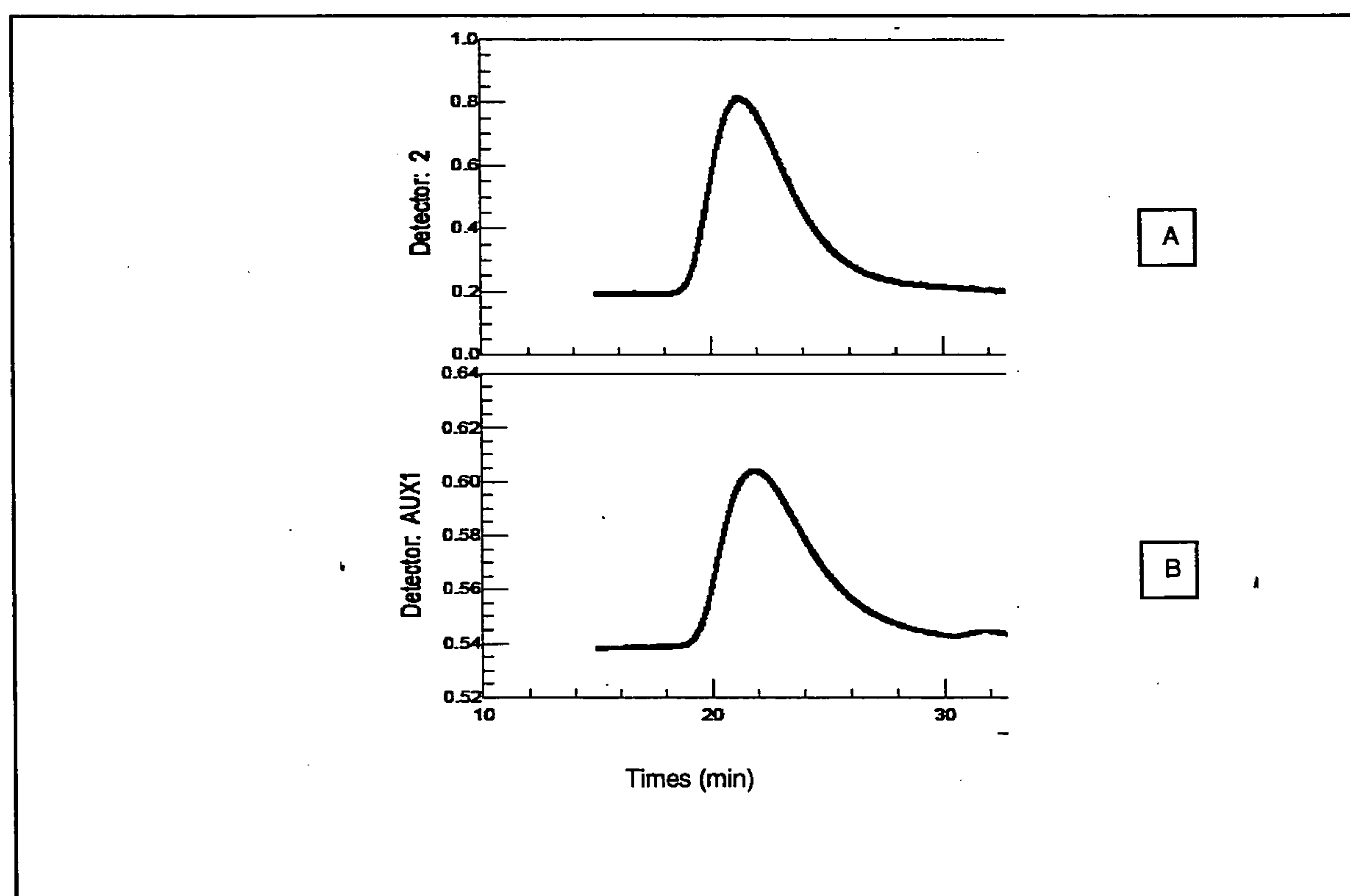


Figure 3

3/4

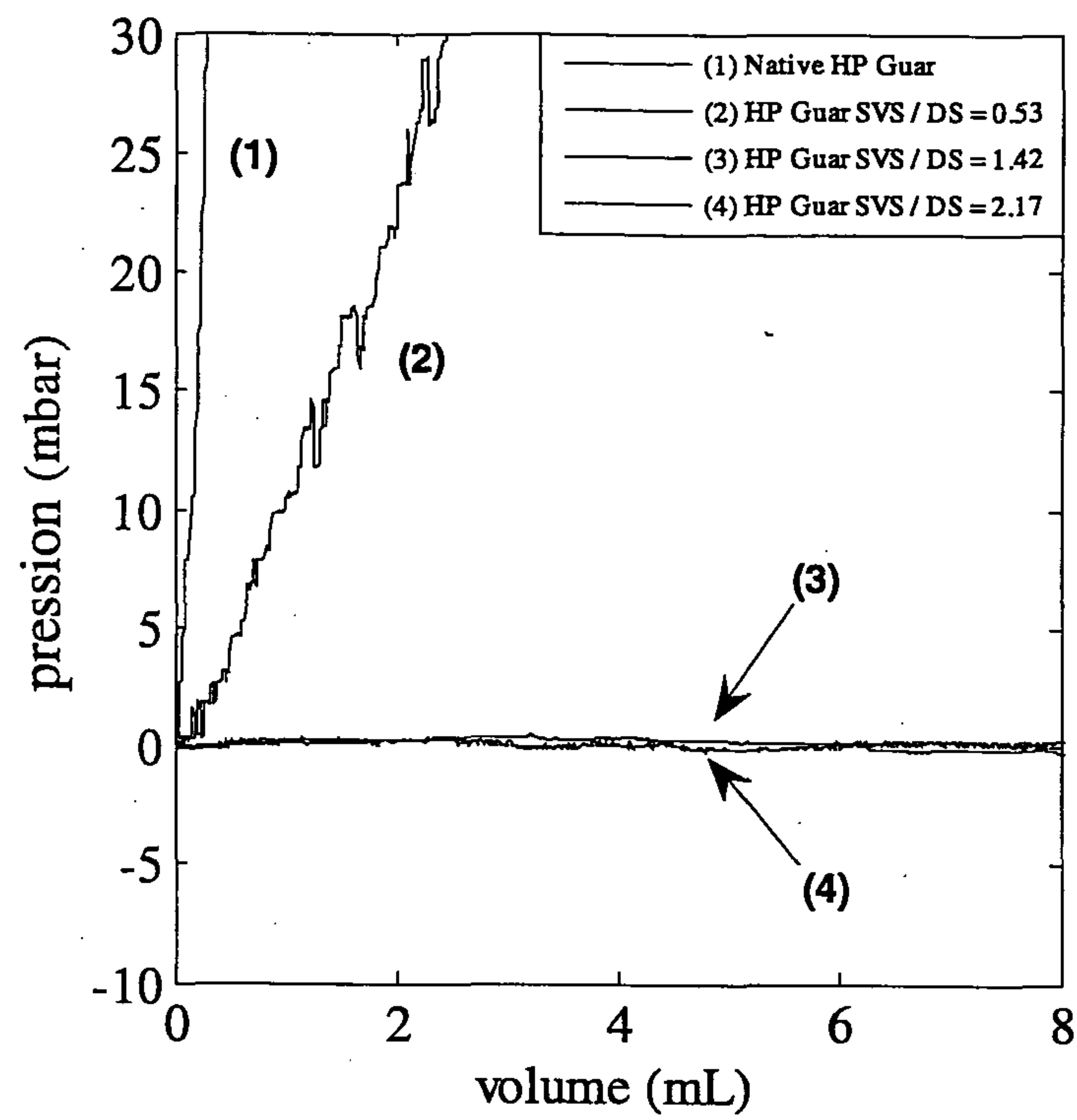


Figure 4

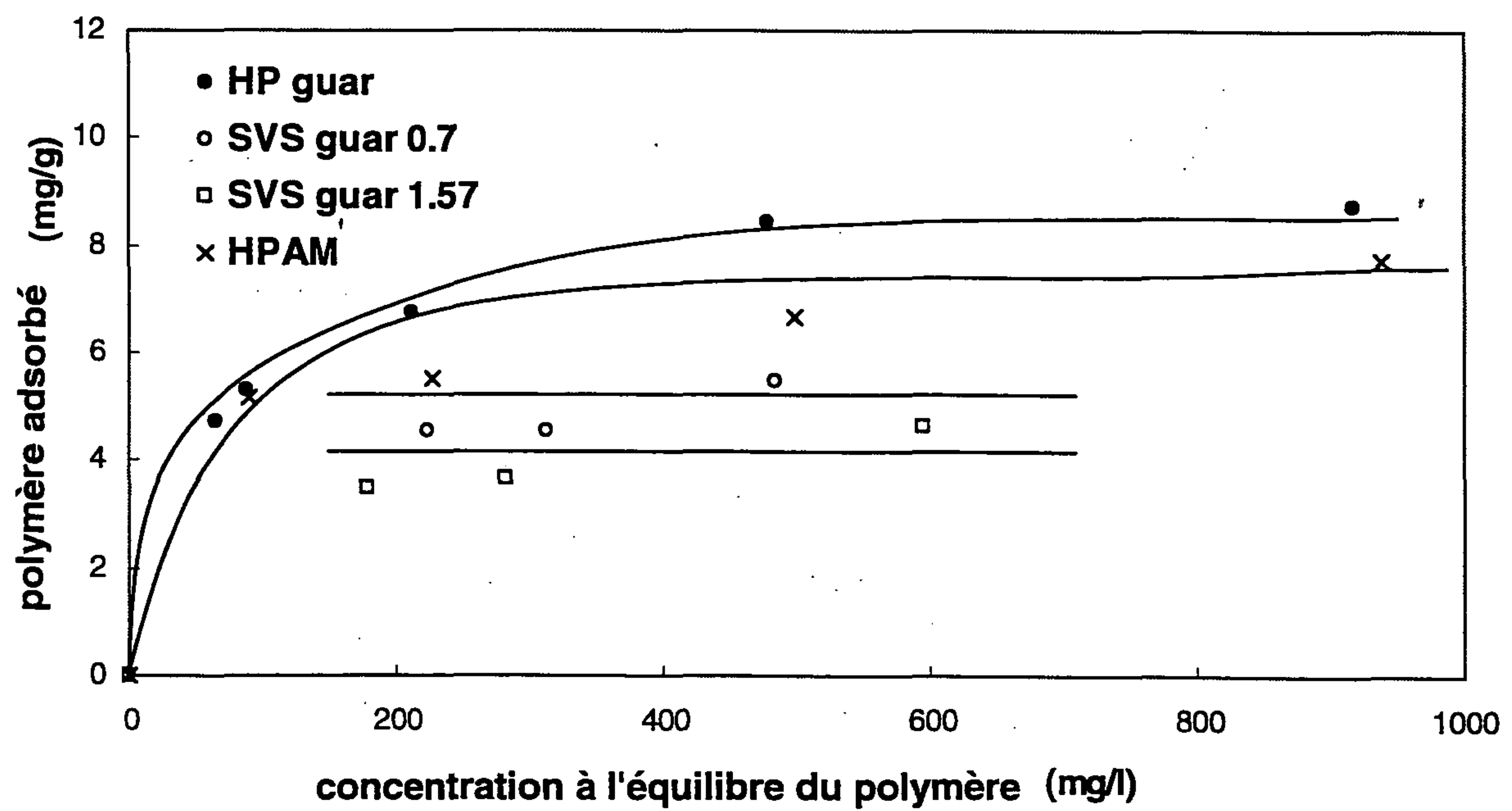


Figure 5

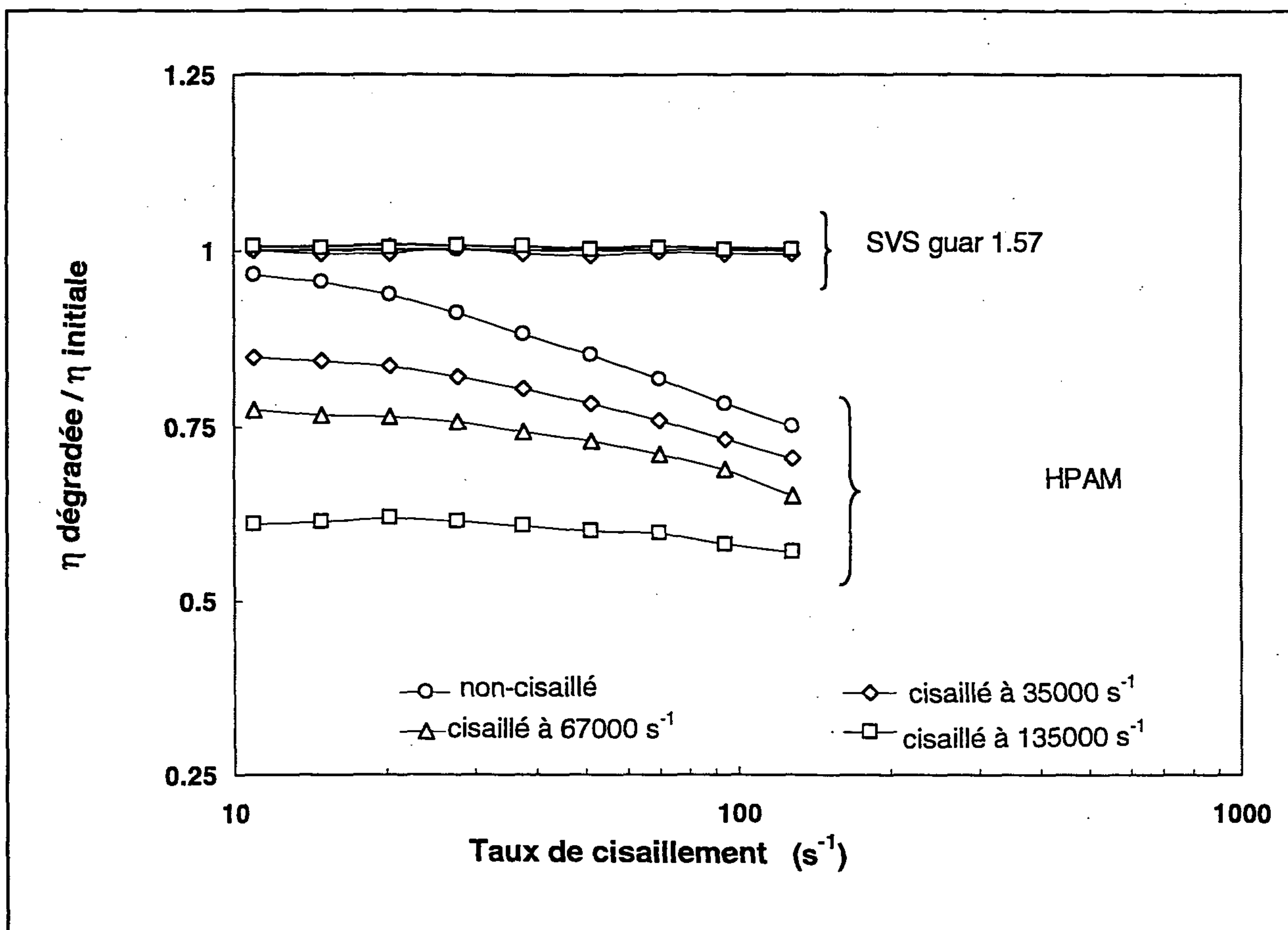


Figure 6

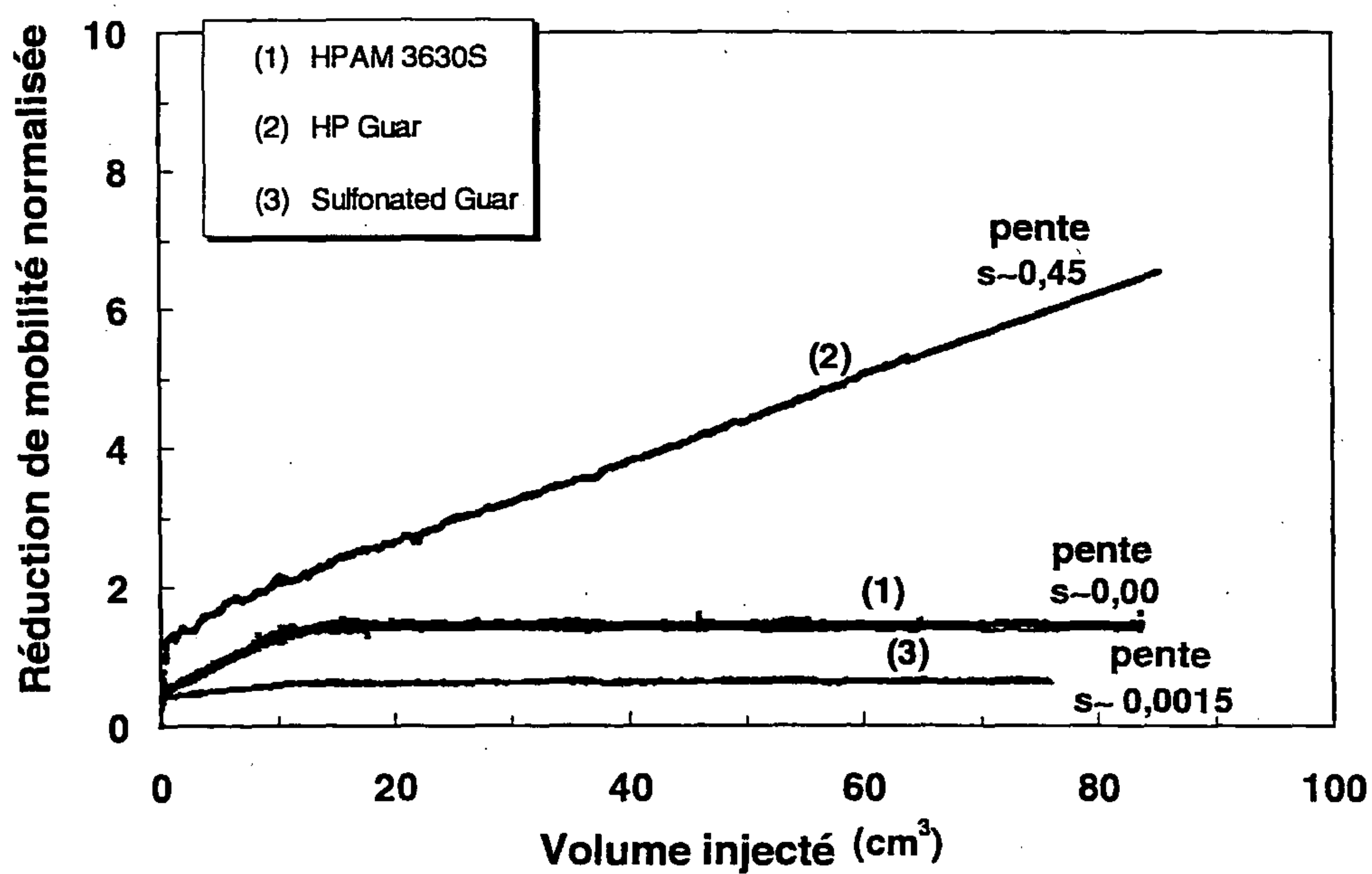


Figure 7