



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2011/12/13
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2012/06/28
(45) **Date de délivrance/Issue Date:** 2019/01/08
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2013/05/07
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2011/052960
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2012/085391
(30) **Priorité/Priority:** 2010/12/23 (FR1061141)

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** **C09K 8/38** (2006.01),
C09K 8/52 (2006.01), **C09K 8/70** (2006.01)
(72) **Inventeurs/Inventors:**
GAYRAL CHIRAC, MARIE-FRANCOISE, FR;
GUILBOT, JEROME, FR;
BENATTAR, ANDRE, FR
(73) **Propriétaire/Owner:**
SOCIETE D'EXPLOITATION DE PRODUITS POUR LES
INDUSTRIES CHIMIQUES SEPPIC, FR
(74) **Agent:** ROBIC

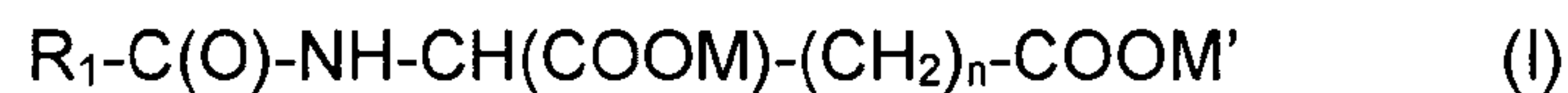
(54) **Titre : NOUVEAU PROCEDE DE FORAGE DE CAVITES SOUTERRAINES**
(54) **Title: NOVEL PROCESS FOR DRILLING SUBTERRANEAN CAVITIES**

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention a pour objet un procédé de forage de cavités dans des formations souterraines comprenant une étape d'évacuation des déblais de forage mettant en oeuvre un fluide aqueux sous forme d'une mousse, obtenu par mélange d'une composition aqueuse (C1) comprenant pour 100% massique : de 0,5% massique à 25% massique d'un composé de formule (I) : $R_1-C(O)-NH-CH(COOM)-(CH_2)_n-COOM'$ (I) dans laquelle n représente un nombre entier égal à 1 ou 2, R_1 représente un radical hydrocarboné aliphatique, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant de huit à dix-huit atomes de carbone, M représente un cation monovalent et M' représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent, étant entendu que lorsque M et M' représentent chacun un cation monovalent, le cation monovalent de M est identique ou différent du cation monovalent de M'; ou d'un mélange de composés de formule (I), et de 75% à 99,5% massique d'eau; avec un gaz ou un mélange de gaz, choisi dans le groupe constitué par l'air, l'azote et le dioxyde de carbone.

ABREGE

L'invention a pour objet un procédé de forage de cavités dans des formations souterraines comprenant une étape d'évacuation des déblais de forage mettant en œuvre un fluide aqueux sous forme d'une mousse, obtenu par mélange d'une composition aqueuse (C₁) comprenant pour 100% massique : de 0,5% massique à 25% massique d'un composé de formule (I) :



dans laquelle n représente un nombre entier égal à 1 ou 2, R₁ représente un radical hydrocarboné aliphatique, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant de huit à dix-huit atomes de carbone, M représente un cation monovalent et M' représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent, étant entendu que lorsque M et M' représentent chacun un cation monovalent, le cation monovalent de M est identique ou différent du cation monovalent de M'; ou d'un mélange de composés de formule (I), et de 75% à 99,5% massique d'eau; avec un gaz ou un mélange de gaz, choisi dans le groupe constitué par l'air, l'azote et le dioxyde de carbone.

Nouveau procédé de forage de cavités souterraines

La présente invention concerne un procédé de forage de cavités dans des formations souterraines, mettant en œuvre une étape d'évacuation des déblais de forage
5 au moyen d'une de mousses.

Les procédés de forage de cavités dans des formations souterraines, dans des directions verticales ou en oblique, comme par exemple les procédés de forage de puits de pétrole, de puits de gaz, de puits d'eau, de puits miniers, ou dans des directions horizontales, comme par exemple les procédés de forage de tunnels ou de galeries
10 minières, mettent en œuvre des étapes d'évacuation des déblais de forage de mousses aqueuses obtenues par activation d'un agent tensioactif moussant en solution aqueuse. Ces mousses présentent l'avantage de constituer un bon support pour les déblais, de pas induire une pression de fond trop importante grâce à faibles masses volumiques, ce qui limite ainsi les risques d'endommagement de la formation souterraine.

15 Dans le cas des procédés de forage de cavités dans des formations souterraines selon des directions horizontales, comme par exemple les procédés de forage de tunnels ou de galeries minières, on utilise couramment des machines dénommées tunneliers, qui sont capables de forer un tunnel ou une galerie dont le diamètre correspond à un proche du diamètre final de l'ouvrage à réaliser. Ces procédés de forage, et notamment les
20 procédés de forage utilisant des tunneliers à confinement destinés à opérer dans des terrains de tenues médiocres (comme par exemple les terrains alluvionnaires, les sables et les argiles) ou aquifères, mettent en œuvre des mousses aqueuses pour fluidifier les déblais de forage et pour permettre leur évacuation de la zone de forage. Ces procédés de forage permettent également d'améliorer la perméabilité du terrain, et par conséquent
25 de réduire l'intensité des forces de friction s'exerçant sur la machine de forage et donc de ralentir l'usure de ladite machine de forage.

Les mousses mises en œuvre dans ces procédés doivent être très stables et avoir une capacité de rupture importante, ceci pour limiter la quantité utilisée, permettre une séparation efficace des déblais lors du retour à la surface, et d'une solution aqueuse
30 susceptible d'être réactiver en mousse pour une nouvelle opération de forage.

Le cassage de la mousse au retour à la surface est effectué, soit par l'ajout d'agents démoussants, soit par la modification du pH de la mousse aqueuse. Dans ce dernier cas, si la mousse est basique ou neutre, elle est cassée en diminuant le pH à une valeur inférieure ou égale à 4,5 par ajout d'un agent acide en solution aqueuse; ou en
35 augmentant la valeur du pH jusqu'à au moins 9,5 par ajout d'un agent alcalin en solution aqueuse.

Les mousses sont constituées par un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquides, formées par la juxtaposition de bulles que génère un gaz dispersé dans un liquide. Elles sont généralement préparées à partir de compositions aqueuses comprenant au moins un agent tensioactif moussant par mélange d'un gaz, comme par exemple l'air ou l'azote ou le gaz carbonique. Certains agents tensioactifs sont connus pour générer des mousses par mélange avec des gaz. Cependant, les propriétés mécaniques de ces mousses sont différentes selon la nature desdits agents tensioactifs. Ainsi pour obtenir des mousses d'une grande stabilité, qui se caractérisent par une viscosité de mousse et une durée élevées, l'homme du métier doit combiner l'agent tensioactif avec un ou plusieurs additifs ayant pour effet d'augmenter la rigidité de la structure des cellules gazeuses.

La demande de brevet français publiée sous le numéro 2 439 230 divulgue l'utilisation d'amines grasses comme auxiliaire de moussage, de solutions aqueuses de tensioactifs tels que les alkylbétaines, les alkylamidobétaines, les alkylsulfates ou les alkyléthers sulfates.

La demande internationale de publiée sous le numéro WO 93/22538 A1 décrit un procédé d'excavation de tunnel se caractérisant par l'injection d'une mousse à l'avant du disque de coupe ou de la chambre de confinement de la machine de forage, générée par activation d'un agent tensioactif moussant en solution aqueuse en présence d'un auxiliaire de moussage choisi dans le groupe constitué par les amines grasses, les alcools gras, les alcanol amides gras ou les amino-oxydes tertiaires.

La demande internationale publiée sous le numéro WO03/035794 A1 décrit une méthode de forage de puits comportant une étape d'évacuation des déblais de forage au moyen d'un fluide de forage aqueux tel qu'une mousse comprenant un agent de moussage comprenant au moins un phosphate de monoalkyle gras optionnellement polyéthoxylé, permettant alors de générer la mousse dans des conditions peu acides ou alcalines et de la détruire dans des conditions acides. WO03/035794 A1 enseigne également l'augmentation de la stabilité de la mousse obtenue par l'emploi d'au moins un mono-ester phosphate d'hydrocarbyle aliphatique par l'ajout d'un agent stabilisateur de mousse.

Cependant, ces additifs stabilisateurs de la mousse, sont souvent peu biodégradables et parfois toxiques, ce qui les rend non-conformes aux nouvelles dispositions réglementaires en matière d'environnement.

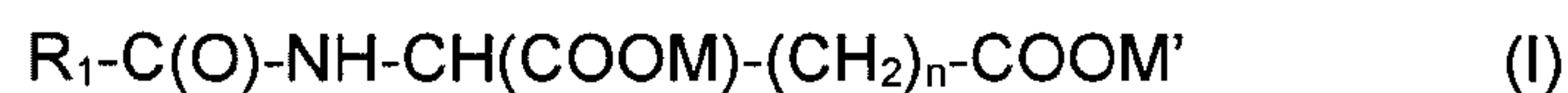
Ils sont de plus inutilisables dans des zones géologiques sensibles, comme par exemple celles renfermant des nappes phréatiques d'eau potable, ou des zones géographiques protégées.

La demande de brevet américain publiée sous le numéro US 2008/00111486 divulgue l'utilisation de mousse de solutions aqueuses d'alkyl polyglucosides, qui sont des tensioactifs biodégradables pour les opérations de forages de puits. Cependant les mousses générées par ces tensioactifs ne présentent pas des propriétés mécaniques et de stabilité suffisamment satisfaisantes.

La demanderesse s'est attachée à développer une solution technique nouvelle concernant un procédé de forage comprenant une étape d'évacuation de déblais mettant en œuvre une mousse obtenue par activation d'un aminoacide N-acylé le groupe acyle étant dérivé d'un acide gras sans ajout d'additif stabilisant, et permettant ainsi de pallier aux inconvénients exposés ci-dessus.

C'est pourquoi l'invention a pour objet un procédé de forage de cavités dans des formations souterraines comprenant une étape d'évacuation des déblais de forage mettant en œuvre un fluide aqueux, sous forme d'une mousse, obtenu par mélange :

- D'une composition aqueuse (C₁) comprenant pour 100% massique :
 - De 0,5% massique à 25% massique d'un composé de formule (I) :



dans laquelle n représente un nombre entier égal à 1 ou 2, R₁ représente un radical hydrocarboné aliphatique, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant de huit à dix-huit atomes de carbone, M représente un cation monovalent et M' représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent, étant entendu que lorsque M et M' représentent chacun un cation monovalent, le cation monovalent de M est identique ou différent du cation monovalent de M' ; ou d'un mélange de composés de formule (I), et

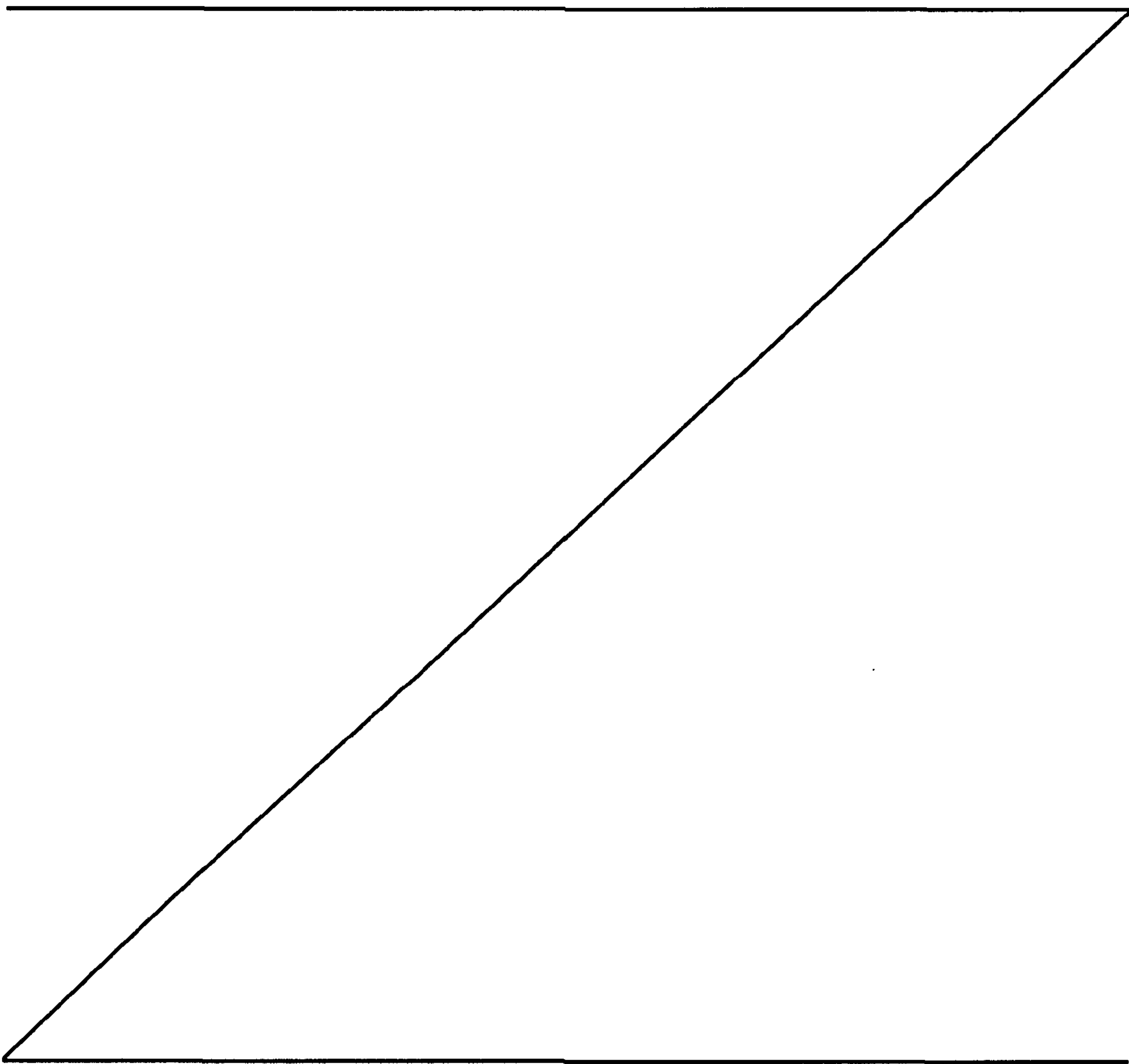
- De 75% à 99,5% massique d'eau,
- Avec un gaz ou un mélange de gaz, choisi parmi l'air, l'azote ou dioxyde de carbone.

Dans le procédé tel que défini ci-dessus, le fluide aqueux est généralement préparé au niveau de la tête de puits par mélange de ladite composition aqueuse (C₁) et le gaz ou le mélange de gaz, au moyen d'un dispositif adapté et disponible dans le commerce. La mousse ainsi obtenue est alors acheminée dans le puits par pompage à l'intérieur de tubes, réunis en une colonne qui est descendue dans le puits au niveau de la zone de forage,

3a

pour être injectée dans cette zone de forage, généralement au milieu de la garniture de forage. Le retour de la mousse à la surface s'effectue à travers un espace annulaire défini par les tubes précédemment décrits et par les parois du puits, en entraînant les déblais de forage vers la surface. Les déblais sont ensuite séparés de la mousse pour être évacués.

Selon un aspect particulier du procédé tel que défini précédemment, la composition aqueuse (C₁) comprend pour 100% massique, de 0,5% massique à 15% massique d'un composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, ou d'un mélange de composés de formule (I), et de 85% à 99% massique d'eau.



Selon un aspect plus particulier du procédé tel que défini précédemment, la composition aqueuse (C_1) comprend pour 100% massique, de 0,5% massique à 5% massique d'un composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, ou d'un mélange de composés de formule (I), et de 95% à 99,5% massique d'eau.

5 Selon un aspect particulier du procédé tel que défini précédemment, dans la formule (I), n est égal à 1.

Selon un autre aspect particulier du procédé tel que défini précédemment, dans la formule (I), n est égal à 2.

10 Selon un aspect particulier du procédé tel que défini précédemment, la composition aqueuse (C_1) comprend une proportion non nulle d'au moins un composé de formule (I), dans laquelle n est égal à 1 et une proportion non nulle d'au moins un composé de formule (I), dans laquelle n est égal à 2.

Dans le procédé tel que défini précédemment, le composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, peut se présenter sous forme partiellement ou totalement salifiée.

15 Lorsque le composé de formule (I) est sous forme partiellement salifiée, M représente un cation monovalent et M' représente un atome d'hydrogène.

Lorsque le composé de formule (I) est sous forme totalement salifiée, M et M' , identiques ou différents, représentent un cation monovalent.

20 Par cation monovalent, on désigne pour M et/ou M' sont sélectionnés un cation choisi parmi l'ion ammonium, un cation monovalent de métaux alcalins, comme par exemple le cation sodium, potassium, ou lithium, un cation monovalent d'un alcanolamine, par exemple le cation (2-hydroxy éthyl) ammonium, le cation bis(2-hydroxy éthyl) ammonium, le cation tris(2-hydroxy éthyl) ammonium, le cation ammonium du monoisopropanolamine, le cation ammonium du 2(2-aminoethoxy) éthanol, le cation
25 ammonium du 2(2-aminoéthylamino) éthanol ou le cation ammonium du 2-(méthylamino) éthanol.

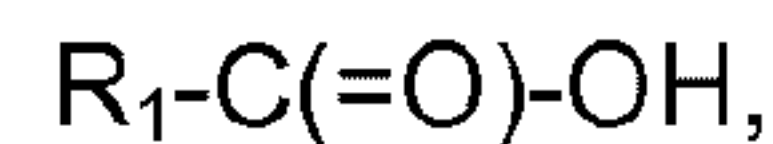
Selon un aspect particulier du procédé tel que défini précédemment, dans la formule (I), M représente un atome de sodium ou de potassium et M' représente un atome d'hydrogène.

30 Selon un autre aspect particulier du procédé tel que défini précédemment, dans la formule (I), M et M' représentent un atome de sodium ou un atome de potassium.

Les composés de formules (I) tels que décrits précédemment sont généralement obtenus par N-acylation des acides aminés correspondants ou de leurs sels.

35 La réaction d'acylation est connue de l'homme du métier. Elle est décrite par exemple dans la demande internationale publiée sous le numéro WO 98/09611. Elle est mise en œuvre indifféremment sur un acide aminé ou sur un mélange d'acides aminés.

L'agent d'acylation consiste généralement en un dérivé activé d'un acide carboxylique de formule :

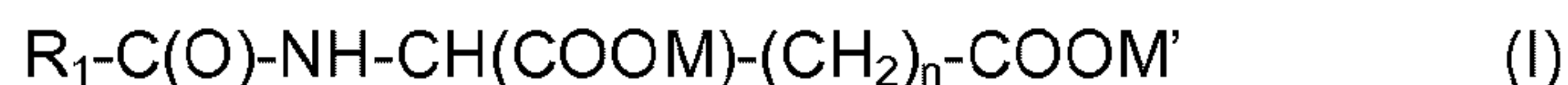


dans laquelle R_1 est tel que défini précédemment, tel qu'un anhydride symétrique de cet acide, l'ester méthylique de cet acide, ou un halogénure d'acide comme le chlorure d'acide ou le bromure d'acide. Il peut aussi consister en un mélange de dérivés activés d'acides carboxyliques issus d'huiles ou graisses naturelles d'origine animales ou végétales telles que les huiles de coprah, de noix de coco, de palmiste, de palme, de soja, de colza, de maïs, le suif de bœuf, l'huile spermaceti ou l'huile de hareng. Dans le cadre de la présente invention on utilise de préférences les mélanges d'acides gras issus de l'huile de coprah, de l'huile de palmiste, de l'huile de noix de coco ou de l'huile de spermaceti qui contiennent une fraction majoritaire en acide dodécanoïque, dont les compositions sont décrites dans le tableau ci-dessous (en pourcentages massiques):

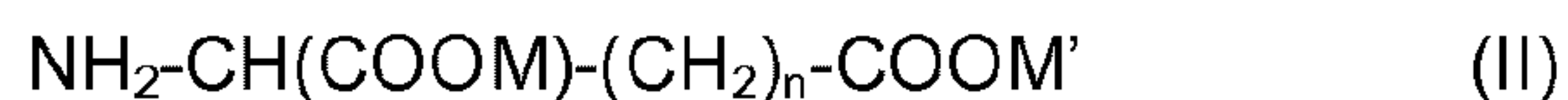
	huile de coprah	huile de palmiste	huile de spermaceti	huile de noix de coco
acide octanoïque ou caprylique ($C_8H_{16}O_2$)	6% à 9%	3% à 10%	-	2% à 10%
acide décanoïque ou caprique ($C_{10}H_{20}O_2$)	6% à 10%	3% à 14%	1% à 3%	3% à 9%
acide dodécanoïque ou laurique ($C_{12}H_{24}O_2$)	44% à 51%	37% à 52%	14% à 38%	45% à 56%
acide tétradécanoïque ou myristique ($C_{14}H_{28}O_2$)	13% à 18%	7% à 17%	12% à 14%	15% à 23%
acide hexadécanoïque ou palmitique ($C_{16}H_{32}O_2$)	8% à 10%	2% à 9%	8% à 10%	7% à 14%
acide octadécanoïque ou stéarique ($C_{18}H_{36}O_2$)	1% à 3%	1% à 3%	1% à 3%	1% à 7%
acide octadécénoïque ou oléique ($C_{18}H_{34}O_2$)	5,5% à 7,5%	11% à 23%	15% à 18%	3% à 11%
acide eicosénoïque ou gadolique ($C_{20}H_{38}O_2$)	-	-	5% à 8%	-
Acide octadécadiénoïque ou linoléique ($C_{18}H_{32}O_2$)	< 2,5%	1% à 3%	-	≤ 3%
autres acides	< 0,4%	< 0,6%	26% à 34%	< 3%

Selon un aspect particulier de la présente invention, celle-ci a pour objet un procédé tel que défini précédemment, caractérisé en ce que dans la formule (I), le radical R_1 représente un radical alkyle choisi parmi les radicaux heptyle, nonyle, undécyle, tridécyle ou pentadécyle et plus particulièrement le procédé pour lequel la composition aqueuse (C_1) comprend pour 100% massique :

- De 0,5% massique à 25% massique d'un mélange de composés de formule (I) :



obtenu par acylation d'un composé de formule (II) :



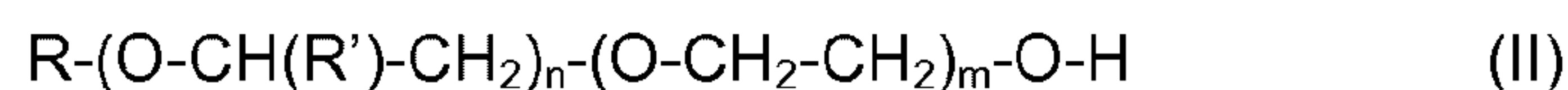
dans laquelle n représente un nombre entier égal à 1 ou 2, M représente un cation monovalent et M' , identique à, ou différent de M , représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent, avec un mélange d'acides gras issus de l'huile de coco ou par un mélange de dérivés activés des dits acides ; et

- De 75% à 99,5% massique d'eau.

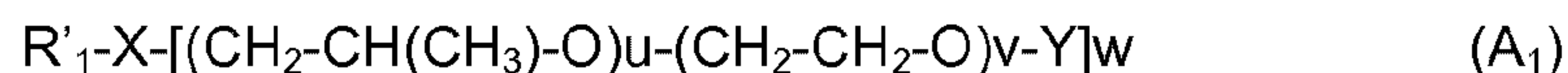
Selon un autre aspect, le procédé tel que défini précédemment est caractérisé en ce que le mélange de composés de formule (I) est choisi parmi le mono-sel de sodium ou de potassium de l'acide N-cocoyl glutamique, ou le mono-sel de sodium ou de potassium de l'acide N-cocoyl aspartique, ou en ce que le mélange de composés de formule (I) est choisi parmi le di-sel de sodium ou de potassium de l'acide N-cocoyl glutamique, ou le di-sel de sodium ou de potassium de l'acide N-cocoyl aspartique.

Selon un autre aspect du procédé tel que défini précédemment, la composition aqueuse (C_1) comprend en outre, pour 100% de sa masse, de 0,5% massique à 15% massique et plus particulièrement de 0,5% massique à 10% massique d'au moins un tensioactif différent du composé de formule (I), choisi parmi les tensioactifs non-ioniques, les tensioactifs anioniques, les tensioactifs cationiques et les tensioactifs amphotères.

Parmi les tensioactifs non ioniques compris dans la composition aqueuse (C_1), on citera particulièrement les alkylpolyglycosides, les dérivés alcoylés d'huile de ricin, les esters de sorbitan, les esters de manitan, les esters de sorbitan alcoylés comme par exemple les esters de sorbitan éthoxylés, les esters de manitan alcoylés comme par exemple les esters de manitan éthoxylés, les amides de coprah, les N-alkylamines, les oxydes d'amines, les copolymères blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, et tout particulièrement les copolymères blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène commercialisés sous le nom de marque PLURONIC™ par la société BASF, comme par exemple le PLURONIC™PE 6100 et le PLURONIC™PE 6200 , les tensioactifs non-ionique de formule (II) :



dans laquelle R représente un radical aliphatique hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comportant de 8 à 36 atomes de carbone, R' représente un radical méthyl ou éthyl, n représente un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 150, m représente un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 150, étant
 5 entendu que la somme $n + m$ est supérieure à zéro, les tensioactifs non ioniques dé moussant de formule (A₁) :



dans laquelle :

- R'₁ représente un radical aliphatique hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou
 10 ramifié, comportant de 6 à 18 atomes de carbone,
- X représente un atome d'azote ou un atome d'oxygène,
- v représente un nombre entier compris entre 1 et 50,
- u représente un nombre entier compris entre 1 et 50,
- w représente un nombre entier égal à 1 si X représente un atome d'oxygène, et
 15 w représente un nombre entier égal à 1 ou 2 si X représente un atome d'azote.

- Y représente un groupe fonctionnel bloquant choisi parmi les éléments du groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires comportant de 4 à 8 atomes de carbone, comme par exemple le radical butyle, le radical benzyle, un groupe oxyde de butylène.

Parmi les tensioactifs non ioniques dé moussants de formule (A₁), on peut citer les
 20 produits commercialisés sous le nom de marque TERGITOL™ par la société DOW CHEMICAL comme par exemple le TERGITOL™ L61E et le TERGITOL™ L64E.

Parmi les tensioactifs anioniques compris dans la composition aqueuse (C₁), on citera particulièrement les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux, les sels d'ammonium, les sels d'amines, les sels d'aminoalcools des composés suivants : les
 25 alkyléthers sulfates, les alkylsulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyléthersulfates, les monoglycérides sulfates, les alpha-oléfinesulfonates, les paraffines sulfonates, les alkylphosphates, les alkylétherphosphates, les alkylsulfonates, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les alkylcarboxylates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates, les
 30 alkylsulfoacétates, les alkylsarcosinates, les acyliséthionates, les N-acyltaurates, les acyllactylates. Parmi les tensioactifs anioniques, on citera également les lipoaminoacides autres que ceux de formule (I) telle que définie précédemment, par exemple, les lipoprotéines, les lipopeptides, les dérivés des lipoprotéines, les dérivés de protéines, les sels d'acides gras, les sels d'acides d'huile de coprah éventuellement hydrogénée.

35 Parmi les tensioactifs amphotères compris dans la composition aqueuse (C₁), on citera particulièrement les alkylbétaines, les alkylamidobétaines, les sultaines, les

alkylamidoalkylsulfobétaines, les dérivés d'imidazolines, les phosphobétaines, les amphopolyacétates et les amphopropionates.

Parmi les tensioactifs cationiques compris dans la composition aqueuse (C₁), on citera particulièrement les dérivés d'ammoniums quaternaires.

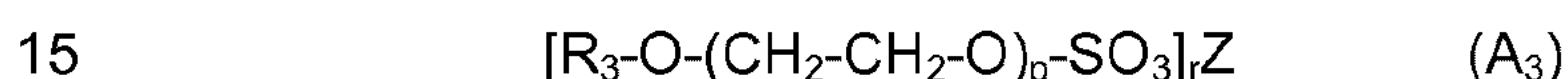
5 Selon un aspect plus particulier de la présente invention, celle-ci a pour objet le procédé tel que défini précédemment, pour lequel la composition aqueuse (C₁), comprend en outre au moins un tensioactif choisi parmi:

- Les alkylpolyglycosides de formule (A₂) :



10 dans laquelle S représente le reste d'un sucre réducteur choisis parmi les éléments du groupe constitué par le glucose, le xylose et l'arabinose, R₂ représente un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, comportant de 8 à 16 atomes de carbone et q représente un nombre décimal supérieur ou égal à 1,05 et inférieur ou égal à 5 ;

- Les alkyléthers sulfates de formule (A₃) :



dans laquelle R₃ représente un radical hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comportant de 6 à 22 atomes de carbone, p représente un nombre décimal compris entre 1 et 10, de préférence entre 2 et 4, r est un nombre entier égal à 1 ou à 2 et Z représente le cation d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux, l'ion ammonium, l'ion hydroxyéthyl ammonium, l'ion tri(hydroxyéthyl) ammonium.

- Les N-acylglycine de formule (A₄)



dans laquelle le radical R₄-(C=O)- représente un radical choisi parmi les radicaux n-octanoyle, n-décanoyle, n-dodécanoyle, n-tétradécanoyle, n-hexadécanoyle, n-octadécanoyle et cocoyle. De façon plus particulière, les N-acylglycine de formule (A₄) sont le dodécanoylglycine et le cocoylglycine.

Selon cet aspect particulier, le procédé tel que défini précédemment la proportion massique totale en dit tensioactif différent du composé de formule (I) est plus particulièrement inférieure à la proportion massique totale en dit composé de formule (I).

30 Selon un aspect particulier du procédé tel que défini précédemment, la composition aqueuse (C₁) comprend en outre, pour 100% de sa masse, de 0,5% massique à 10% massique de N-cocoyl glycine ou de N - dodécanoyl glycine.

La composition aqueuse (C₁) mise en œuvre dans le procédé objet de la présente invention, comporte optionnellement des ingrédients habituellement mis en œuvre dans le domaine des procédés de forage comme des solvants, des modificateurs de rhéologie, des inhibiteurs d'argile destinés à inhiber le gonflement des argiles au contact de l'eau, des agents lubrifiants.

Comme exemple de solvants optionnellement présents dans la composition aqueuse (C_1), mise en œuvre dans le procédé objet de la présente invention, il y a le glycérol, le dipropylène glycol, l'hexylène glycol, le 1-2 propanediol, 1,3 propylène glycol, le mono propylène glycol, le DMSO ou les polysides liquides.

5 Comme exemple de modificateurs de rhéologie optionnellement présents dans la composition aqueuse (C_1), mise en œuvre dans le procédé objet de la présente invention, il y a les hydrocolloïdes polymériques d'origine végétale ou biosynthétique, comme par exemple la gomme de xanthane, la gomme de karaya, les carraghénates, les alginates, les galactomannanes, la cellulose et ses dérivés ; l'amidon et ses dérivés hydrophiles ; les
10 polymères préparés à partir d'acide acrylique et/ou de ses dérivés, d'acrylamide et/ou de ses dérivés, d'acide méthacrylique et/ou de ses dérivés, d'alcool vinylique et/ou ses dérivés.

Comme exemple d'inhibiteurs d'argile optionnellement présents dans la composition aqueuse (C_1), mise en œuvre dans le procédé objet de la présente invention,
15 il y a les polyéthylènes glycols de poids moléculaires compris entre 400 g.mol^{-1} et $10\,000 \text{ g.mol}^{-1}$, les polyglycérols, des alcools alcoylés comme par exemple le butanol éthoxylé commercialisé par la société Uniqema sous le nom de marque Kemelix™ 7423X.

Comme exemple de lubrifiants optionnellement présents dans la composition aqueuse (C_1), mise en œuvre dans le procédé objet de la présente invention, il y a les
20 huiles végétales éthoxylées, comme par exemple les huiles de colza éthoxylées commercialisées sous le nom de marque SEPITER™030, SEPITER™100, SEPITER™200 et SEPITER™300 par la société SEPPIC ; les esters méthyliques d'acides gras éthoxylés ; les savons d'acides gras comme par exemple le stéarate de sodium.

25 L'invention a aussi pour objet un procédé de forage tel que défini précédemment, dans lequel ladite étape d'évacuation est précédée par, ou conduite simultanément à, une étape de fracturation de la roche par projection dudit fluide de forage sous forme de mousse.

Selon cet aspect particulier de la présente invention, la composition aqueuse (C_1)
30 telle que définie précédemment comprend généralement des ingrédients utilisés pour la préparation de fluides de fracturation de la roche dans des procédés de forage pétroliers et/ou gazeux, comme par exemple du sable, des billes de verre, des coquilles de noix.

Le fluide aqueux mis en œuvre dans cet aspect particulier du procédé objet de la présente invention est préparé au niveau de la tête de puits au moyen d'un dispositif
35 adapté. La mousse obtenue est alors introduite sous haute pression dans le puits et projetée sur la formation rocheuse à fracturer. A l'issue de cette introduction, le puits est fermé jusqu'à obtention d'une pression stable à l'intérieur du puits. Le puits est ensuite

ouvert pour permettre la diminution progressive de la pression à l'intérieur du puits, impliquant alors la remontée en surface de la mousse qui entraîne avec elle les déblais de roche générés par l'étape de fracturation précédente, qui sont alors ultérieurement séparés de la mousse pour être évacués.

5 La mousse du fluide aqueux mis en œuvre dans le procédé objet de la présente invention est stable présente des caractéristiques mécaniques améliorées. La stabilité et les caractéristiques mécaniques des mousses sont évaluées respectivement par la mesure du temps de demi-vie et par la mesure de la consistance desdites mousses. Le temps de demi-vie est le temps au bout duquel la mousse obtenue à partir d'un certain
10 volume de solution moussante s'est essoré d'une quantité de solution correspondant à la moitié du volume initial de la solution. La consistance de la mousse est exprimée par une valeur relative obtenue en mesurant les caractéristiques rhéologies de la mousse à l'aide d'un viscosimètre à disque tournant. Les exemples suivants illustrent l'invention, sans toutefois la limiter.

15

1) Préparation de compositions moussantes

1.1) Préparation d'une solution comprenant du N-cocoylglutamate disodique (Composition X₁).

On introduit dans un réacteur, sous agitation et à une température de 20°C,
20 21,1 kilogrammes d'un mélange eau-acétone (ratio massique eau/acétone : 7/3), 7,0 kilogrammes de glutamate de sodium monosodique monohydraté, puis 5,6 kilogrammes d'une solution aqueuse de soude à 25% massique de façon à atteindre un pH égal à 12.

On ajoute ensuite progressivement sous agitation 6,9 kilogrammes de chlorure de
25 cocoyl, et 5,4 kilogrammes supplémentaires de la solution de soude pour maintenir le pH à 12. On maintient la température entre 20°C et 30°C, puis on fait décroître le pH jusqu'à 2 en ajoutant 15,6 kilogrammes d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 30% massique. La phase aqueuse acide est alors séparée du solide obtenu et celui-ci est lavé abondamment à l'eau. Le solide humide obtenu est enfin solubilisé dans 8,3 kilogrammes
30 d'une solution de soude à 25% additionnée de 8,2 kilogrammes d'eau. La solution de N-cocoylglutamate disodique (Composition X₁) ainsi obtenue est vidangée dans des fûts.

1.2) Préparation d'une solution comprenant du N-cocoylglutamate, du N-cocoylaspartate et du N-cocoylglycinate (Composition X₂).

35 On prépare une solution aqueuse à 23% massique d'un équivalent molaire d'un mélange d'acides aminés comprenant, pour 100 % de sa masse, 88,7% massique d'acide aspartique, 4,9 % massique d'acide glutamique et 6,4 % massique de glycine introduit

dans un réacteur, sous agitation et à une température de 20°C. On ajuste le pH à 9,8 en ajoutant ensuite une solution aqueuse de soude.

On ajoute ensuite progressivement sous agitation 0,8 équivalent molaire de chlorure de cocoyle, et de la solution de soude pour maintenir le pH entre 9,5 et 10. On obtient ainsi la solution du mélange de N-cocoylglutamate de sodium, de N-cocoylaspartate de sodium et de N-cocoylglycinate de sodium attendue (Composition X₂).

Les caractéristiques analytiques des compositions (X₁) et (X₂) sont consignées dans le tableau 1 ci-dessous (les pourcentages sont des pourcentages massiques).

10 **Tableau 1**

	Méthode	(X ₁)	(X ₂)
Aspect à 20°C	Méthode visuelle	Liquide limpide	Liquide limpide
Teneur en eau (a)	Norme NFT 73-201	74,5 %	68,4 %
Extrait Sec (b)	Thermo-balance, 105°C, 100 minutes	26,1 %	31,6 %
Acide dodécanoïque résiduel (c)	chromatographie en phase gazeuse	1,5%	2,8 %
Teneur en sodium (%)	Absorption atomique	3,00 %	Non mesurée
Teneur en composés de formule (I)	(b) - (c)	24,6%	28,8% (dont 1% environ de cocoyl glycinate)
Chlorures	Potentiométrie au nitrate d'argent	0,01%	2,45 %
pH produit	pH-mètre	6,6	9,5

1.3) Préparation d'une composition moussante (X₃) selon l'état de la technique en présence de stabilisants de mousse

Une composition (X₃) est préparée par simple mélange à une température de 20°C des ingrédients suivants :

- Hexadécanol :	1,8%
- Lauryl amine :	0,3%
- Butyl Glycol :	11,2%
- Isobutanol :	6,1%
- Lauryl ether sulphate de sodium C10-C12 + 1 OE :	16,0%
- Lauryl ether sulphate de sodium C12-C16 + 2,2 OE :	12,4%
- Eau	qs 100%.

La composition (X₃) ainsi préparée comprend une teneur de 28,4% massique d'agents moussant (Lauryl ether sulphate de sodium C10-C12 + 1 OE et Lauryl ether sulphate de sodium C12-C16 + 2,2 OE) ainsi qu'un système de stabilisation de mousse constitué par l'hexadécanol et la lauryl amine. Le ratio massique (Lauryl ether sulphate de sodium C10-C12 + 1 OE)/(Lauryl ether sulphate de sodium C12-C16 + 2,2 OE) est égal à 1,29 ; la teneur en matière active tensioactive, constituée par le lauryl ether sulphate de sodium C10-C12 + 1 OE et par le lauryl ether sulphate de sodium C12-C16 + 2,2 OE est de 28,4% massique.

10 **1.4) Préparation d'une composition moussante (X₄) selon l'état de la technique sans stabilisants de mousse.**

Une composition (X₄), dépourvue d'ingrédients stabilisateurs de mousse, est préparée par simple mélange à une température de 20°C des ingrédients suivants :

- Lauryl ether sulphate de sodium C10-C12 + 1 OE 23,8%
- 15 - Lauryl ether sulphate de sodium C12-C16 + 2,2 OE 18,5%
- Eau qs 100%.

Le ratio massique (Lauryl ether sulphate de sodium C10-C12 + 1 OE)/(Lauryl ether sulphate de sodium C12-C16 + 2,2 OE) est égal à 1,29 ; la teneur en matière active tensioactive, constituée par le lauryl ether sulphate de sodium C10-C12 + 1 OE et par le lauryl ether sulphate de sodium C12-C16 + 2,2 OE, est de 42,3% massique.

2) Evaluation des propriétés moussantes des compositions (X₁), (X₂), (X₃), (X₄), (X₅) et (X₆).

On prépare des solutions aqueuses de façon à obtenir des solutions à 0,6% massique en matière active tensioactive dans de l'eau dure OMS, à partir des compositions (X₁), (X₂), (X₃) et (X₄). Pour un volume de 1 litre, l'eau dure OMS est constituée de :

- 0,304 grammes de chlorure de calcium anhydre
- 0,139 grammes de chlorure de magnésium hexahydrate
- 30 - Qs 1 litre d'eau permutée.

L'eau dure OMS correspond à un titre de 34°Th.

On prépare de mêmes solutions aqueuses (de l'état de la technique), avec 0,6% massique en matière tensioactives à partir d'alkyl polyglucosides dont la chaîne alkyle comportant de 8 à 10 atomes de carbone (X₅) et à partir d'alkyl polyglucosides dont la chaîne alkyle comportant de 10 à 14 atomes de carbone (X₆).

2.1) Principe de la méthode d'évaluation de la durée de demi-vie et de la consistance d'une mousse

L'évaluation de la durée de demi-vie et de la consistance d'une mousse est réalisée par formation d'une mousse, à partir d'une solution d'eau dure OMS comprenant une teneur de 0,6% massique de tensioactifs moussants, par agitation mécanique à une température de 20°C.

5 **2.2) Protocole expérimental**

On pèse avec précision dans un bêcher de 50 cm³ la quantité nécessaire de la composition à tester de façon à obtenir une solution de 0,6 % massique de tensioactifs moussants, présents dans la composition à tester, dans une solution de 250 cm³ d'eau dure OMS. On ajoute ensuite une portion d'eau dure OMS dans le bêcher de 50 cm³ comprenant la composition à tester et on agite manuellement et lentement de façon à solubiliser la composition à tester dans l'eau dure OMS. Le contenu du bêcher de 50 mL est versé dans un bêcher gradué de 500 cm³, et on complète par ajout d'eau dure OMS de façon à atteindre le trait de jauge de 250 cm³. L'agitation des solutions présentes dans le bêcher de 500 cm³ est mise en œuvre par l'intermédiaire d'un moteur de laboratoire Rayneri (modèle 33/300) équipé d'une pale papillon à trois branches creuses (diamètre 80 mm). La pale est placée à quelques millimètres du fond du bêcher contenant la solution des compositions à tester dans l'eau dure OMS et est actionnée avec une vitesse constante de 3 000 t/min pendant deux minutes.

2.3- Expression des résultats

Pour chaque essai, les paramètres suivants sont mesurés :

- ✓ Temps de foisonnement (T_{fois}) : il s'agit de la durée d'agitation au bout de laquelle on observe la suppression du vortex dans le bêcher. Au delà de ce temps, la mousse entoure totalement la tige de la pale et son niveau est horizontal.
- ✓ Temps de demi-vie ($T_{1/2}$) : il s'agit du temps au bout duquel la mousse obtenue à partir d'un certain volume de solution moussante, s'est essorée d'une quantité de solution correspondant à la moitié du volume initial. Pour ce test, le temps de demi-vie est atteint lorsque le niveau supérieur de l'eau d'essorage atteint le repère des 125 cm³ sur le bêcher.
- ✓ Hauteur mousse générée par l'agitation (H_{t0}) : il s'agit de la hauteur de mousse générée à la fin des deux minutes d'agitation.
- ✓ Hauteur de mousse résiduelle après 30 minutes (H_{t30}) : il s'agit de la hauteur de mousse observée après une durée de 30 minutes suivant la fin de l'agitation de deux minutes.
- ✓ La différence (ΔH) entre H_{t0} et H_{t30} permet d'évaluer comparativement la qualité des mousses générées par les différents tensioactifs.

✓ Consistance de la mousse : il s'agit de la valeur de viscosité mesurée sur la mousse générée à un temps déterminé, à l'aide d'un viscosimètre Rhéovisco RV 8 équipé du module à disque tournant N°3.

2.4- Résultats obtenus

5 Les résultats obtenus pour les solutions à 0,6% massique de tensioactifs moussants dans l'eau dure OMS pour les compositions (X₁), (X₂), (X₃) (X₄), (X₅) et (X₆) sont indiqués dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2

	(T _{fois})	(T _{1/2})	(H _{to})	(H _{t30})	(ΔH)	Viscosité en mPas		
						à t = 0	à t = 30 min	à (T _{1/2})
(X ₁)	8s	4.000s	160 cm	160 cm	0 cm	9.610	12.930	15.880
(X ₂)	8s	3.050s	160 cm	155 cm	5 cm	8.920	7.590	8.190
(X ₃)	8s	2.100s	180 cm	170 cm	10 cm	3.400	8.200	8.300
(X ₄)	8s	350s	200 cm	160 cm	40 cm	910	3.200	800
(X ₅)	8s	600s	190 cm	155 cm	35 cm	2.000	1.900	1.700
(X ₆)	14s	600s	175 cm	150 cm	25 cm	2.500	2.600	1.800

10

2.5 - Analyses des résultats

Les résultats exposés dans le tableau précédent font apparaître les mousses obtenues à partir de la composition (X₁), comprenant un N-cocoyl glutamate disodique et en absence d'agents stabilisant de mousse, et à partir de la composition (X₂), comprenant un mélange de N-cocoyl glutamate, de N-cocoyl aspartate et de N-cocoyl glycinate, montrent une stabilité améliorée et de meilleures propriétés mécaniques que la composition (X₃), comprenant des tensioactifs moussants et des agents de stabilisation de mousse, que la composition (X₄), comprenant des tensioactifs moussants sans agents d'agents stabilisants de mousse et que les compositions (X₅) et (X₆) à bases d'alkyl polyglucosides, utilisées dans les procédés de forage de l'état de la technique.

15

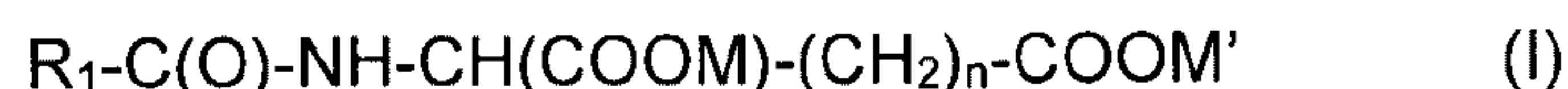
20

Revendications

1. Procédé de forage de cavités dans des formations souterraines comprenant une étape d'évacuation des déblais de forage mettant en œuvre un fluide aqueux sous forme d'une mousse obtenu par mélange :

- d'une composition aqueuse (C₁) comprenant pour 100% massique :

- de 0,5% massique à 25% massique d'un composé de formule (I) :



dans laquelle n représente un nombre entier égal à 1 ou 2, R₁ représente un radical hydrocarboné aliphatique, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant de huit à dix-huit atomes de carbone, M représente un cation monovalent et M' représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent, étant entendu que lorsque M et M' représentent chacun un cation monovalent, le cation monovalent de M est identique ou différent du cation monovalent de M'; ou d'un mélange de composés de formule (I) tels que ci-dessus définis, et

- de 75% à 99,5% massique d'eau; avec
- un gaz ou un mélange de gaz, choisi dans le groupe constitué par l'azote et le dioxyde de carbone.

2. Procédé tel que défini à la revendication 1, caractérisé en ce que dans la formule (I) n est égal à 1.

3. Procédé tel que défini à la revendication 1, caractérisé en ce que dans la formule (I), n est égal à 2.

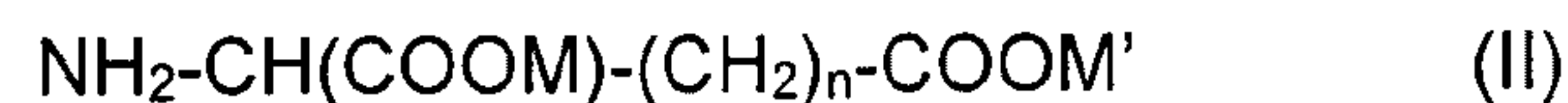
4. Procédé tel que défini à l'une quelconque des revendication 1 à 3, caractérisé en ce que la composition aqueuse (C₁) comprend une proportion non nulle d'au moins un composé de formule (I), dans laquelle n est égal à 1 et une proportion non nulle d'au moins un composé de formule (I), dans laquelle n est égal à 2.

5. Procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que dans la formule (I), le radical R₁ représente un radical alkyle

choisi dans le groupe constitué par les radicaux heptyle, nonyle, undécyle, tridécyle et pentadécyle.

6. Procédé tel que défini à la revendication 1, caractérisé en ce que la composition aqueuse (C₁) comprend pour 100% massique :

- de 0,5% massique à 25% massique d'un mélange de composés de formule (I) obtenu par acylation d'un composé de formule (II) :



dans laquelle n représente un nombre entier égal à 1 ou 2, M représente un cation monovalent et M', identique à, ou différent de M, représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent, avec un mélange d'acides gras issus de l'huile de coco ou par un mélange de dérivés activés des dits acides ; et

- de 75% à 99,5% massique d'eau.

7. Procédé tel que défini à l'une ou quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que dans la formule (I), M représente un atome de sodium ou de potassium et M' représente un atome d'hydrogène.

8. Procédé tel que défini à l'une ou quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que dans la formule (I), M et M' représentent un atome de sodium ou un atome de potassium.

9. Procédé tel que défini à la revendication 7, pour lequel le mélange de composés de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le mono-sel de sodium de l'acide N-cocoyl glutamique, le mono-sel de potassium de l'acide N-cocoyl glutamique le mono-sel de sodium de l'acide N-cocoyl aspartique, et le mono-sel de potassium de l'acide N-cocoyl aspartique.

10. Procédé tel que défini à la revendication 8, pour lequel le mélange de composés de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le di-sel de sodium de l'acide N-cocoyl glutamique, le di-sel de potassium de l'acide N-cocoyl glutamique, le di-sel de sodium de l'acide N-cocoyl aspartique et le di-sel de potassium de l'acide N-cocoyl aspartique.

11. Procédé tel que défini à l'une ou quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la composition aqueuse (C_1) comprend en outre, pour 100% de sa masse, de 0,5% massique à 15% massique d'au moins un tensioactif différent du composé de formule (I) et choisi dans le groupe constitué par les tensioactifs non-ioniques, les tensioactifs anioniques, les tensioactifs cationiques et les tensioactifs amphotères, étant entendu que la proportion massique totale en ledit tensioactif différent du composé de formule (I) est inférieure à la proportion massique totale en ledit composé de formule (I).

12. Procédé tel que défini à l'une ou quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la composition aqueuse (C_1) comprend en outre, pour 100% de sa masse, de 0,5% massique à 10% massique d'au moins un tensioactif différent du composé de formule (I) et choisi dans le groupe constitué par les tensioactifs non-ioniques, les tensioactifs anioniques, les tensioactifs cationiques et les tensioactifs amphotères, étant entendu que la proportion massique totale en ledit tensioactif différent du composé de formule (I) est inférieure à la proportion massique totale en ledit composé de formule (I).

13. Procédé tel que défini à la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que la composition aqueuse (C_1) comprend en outre, pour 100% de sa masse, de 0,5% massique à 10% massique de N-cocoyl glycine ou de N - dodécanoyl glycine.

14. Procédé de forage tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel ladite étape d'évacuation est précédée par, ou conduite simultanément à une étape de fracturation de la roche par projection dudit fluide de forage sous forme de mousse.