

A1.

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 81 02084

⑤④ Récupération assistée du pétrole mettant en œuvre un pétrole brut modifié par oxydation.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). E 21 B 43/22; B 01 F 17/00.

②② Date de dépôt..... 2 février 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 6-8-1982.

⑦① Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, organisme professionnel, résidant en France.

⑦② Invention de : Christian Vacher, Jean-Pierre Wauquier, Bernard Sillion, Raymond Boulet et
Louis Cuïec.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire :

L'invention concerne la récupération assistée du pétrole, mettant en oeuvre de nouveaux agents tensioactifs.

5 Parmi les techniques employées pour améliorer la productivité des gisements de pétrole, les méthodes basées sur l'utilisation de produits chimiques font l'objet de nombreuses recherches. Ces méthodes consistent à injecter lesdits produits chimiques dans le gisement, sous une forme appropriée, par au moins un puits d'injection, à les faire circuler à travers la formation et à recueillir les hydrocar-
10 bures déplacés par au moins un puits de production.

On sait que deux types principaux de composés peuvent être injectés dans une formation pétrolière : des polymères hydrosolubles, qui ont pour but de diminuer la mobilité de l'eau ; et des substances
15 tensioactives, dont le rôle est d'abaisser la tension interfaciale entre l'huile et l'eau afin de lutter contre les forces capillaires qui maintiennent l'huile dans la roche. Ces substances tensioactives peuvent être du type ionique ou non-ionique.

20 Le développement des méthodes de récupération assistée utilisant des produits chimiques est évidemment lié à l'efficacité des produits considérés, mais aussi à des facteurs économiques et, parmi ceux-ci, au coût des investissements supplémentaires liés à la mise en oeuvre des procédés et au prix de revient des produits que l'on
25 doit injecter, dont il est peu concevable d'envisager la récupération dans l'état actuel des techniques.

Un objectif important est donc de mettre à la disposition des exploitants de gisements, des produits chimiques efficaces, au coût le
30 plus faible.

La présente invention se situe dans cette perspective. En effet, la demanderesse a trouvé qu'il était possible, par une technique simple d'oxydation, de modifier un pétrole brut en lui conférant des pro-
35 priétés tensioactives telles que ce pétrole brut modifié puisse

être utilisé directement en récupération assistée, qu'il soit nécessaire de séparer les substances tensioactives ainsi formées du reste du pétrole brut qui leur a donné naissance.

- 5 La présente méthode présente l'avantage de pouvoir être combinée à d'autres méthodes, et notamment aux méthodes thermiques, telles que injection de vapeur d'eau, utilisées pour la récupération de pétroles lourds, par exemple ceux de l'Athabasca (Canada) ou de la ceinture de l'Orénoque (Vénézuéla). Les solutions alcalines utilisées comme fluide de balayage peuvent aussi renfermer des additifs
10 usuels, par exemple des agents tensioactifs autres que ceux préparés selon l'invention, du chlorhydrate de guanidine ou des sels d'acides gras.
- 15 Les gisements les plus aptes à pouvoir profiter du présent procédé sont ceux renfermant un pétrole d'indice d'acide inférieur ou égal à 0,5 mg KOH/g.
- 20 D'une manière générale, l'invention propose l'utilisation, en récupération assistée du pétrole, de nouvelles compositions de pétrole brut modifié présentant des propriétés tensioactives, obtenues par réaction d'un pétrole brut ou d'une fraction de pétrole brut avec au moins un oxydant, en particulier un hypochlorite de métal alcalin ou alcalino-terreux.
- 25 L'oxydation du pétrole brut ou de ses fractions par un hypochlorite est réalisée par exemple par mise en réaction, à une température de 20 à 180° C (de préférence 40 à 90° C si l'on opère à la pression normale), d'un pétrole brut avec une proportion convenable d'un
30 hypochlorite, par exemple l'hypochlorite de sodium, en solution aqueuse (la solution aqueuse ayant une concentration en hypochlorite de, par exemple, 0,5 à 2 moles/litre ; on peut, si désiré, séparer les deux phases formées : la phase hydrocarbonée contient le pétrole brut oxydé recherché, dont l'indice d'acide se trouve substantielle-
35 ment augmenté et qui présente des propriétés tensioactives.

Le pétrole brut oxydé peut alors être injecté dans le gisement de pétrole, par l'intermédiaire d'un puits d'injection, soit tel quel, soit en mélange avec un pétrole brut non-oxydé, ou encore sous forme de microémulsion comprenant une phase aqueuse, par exemple de l'eau
5 du gisement, et une phase de pétrole brut dont au moins une partie a été oxydée selon la technique de l'invention. La microémulsion peut renfermer, en poids, 20-75 % d'hydrocarbures (oxydés) et 80-25 % de phase aqueuse.

10 Derrière le bouchon ainsi constitué, il est avantageux d'injecter une solution aqueuse alcaline de type connu, par exemple une solution de soude, et/ou une solution aqueuse d'un agent épaississant, par exemple une solution de polysaccharide ou de polyacrylamide. La soude est utilisée, par exemple, à une concentration de 0,0025-10 %
15 du poids de solution aqueuse.

On peut également effectuer l'oxydation in situ en injectant une solution d'hypochlorite dans la formation : l'hypochlorite oxyde les premières fractions du pétrole avec lesquelles il se trouve
20 ainsi mis en contact, et ces fractions oxydées peuvent ensuite servir directement de bouchon poussé par une solution aqueuse de soude, pour la récupération assistée.

Les pétroles bruts susceptibles de donner naissance à des compositions
25 tensioactives selon l'invention peuvent consister d'une part en des bruts neutres (ou très faiblement acides), tels que par exemple les bruts provenant d'Edjeleh ($I_A = 0,25$), de Peycorade ($I_A = 0,72$), ou de Lacq supérieur ($I_A = 0,88$) ; et d'autre part, en des bruts possédant une certaine acidité, tels que par exemple les bruts prove-
30 nant d'Emeraude ($I_A = 1,53$), de Grenade/Adour ($I_A = 1,55$), ou d'Emlischeim ($I_A = 3,16$). Les indices d'acide I_A sont exprimés en mg KOH/g de pétrole brut.

Bien que cela ne soit pas indispensable, le pétrole brut soumis
35 à oxydation pour lui conférer des propriétés tensioactives est de

préférence un pétrole extrait du même gisement que celui que l'on désire traiter en récupération assistée. Dans ce dernier cas, si l'indice d'acide du pétrole traité est au maximum égal à 0,5 mg KOH/g, on aura avantage à poursuivre le traitement d'oxydation jusqu'à
5 obtention d'un indice d'acide d'au moins 1 mg KOH/g.

Tous les oxydants ne sont pas équivalents comme modificateurs des propriétés tensioactives du pétrole brut et de ses fractions ; il semble que les hypochlorites conduisent à de meilleurs résultats
10 que les autres oxydants conventionnels.

En outre, l'acidité conférée par le traitement de l'invention ne semble pas être du même type que celle naturellement présente dans certains pétroles bruts.
15

La proportion d'hypochlorite à utiliser pour obtenir les bruts oxydés contenant les substances tensioactives de l'invention dépend d'un certain nombre de facteurs, en particulier de la température de réaction, de la concentration des solutions aqueuses d'hypochlorites
20 utilisées et de la concentration en tensioactifs que l'on désire obtenir (concentration exprimée en indice d'acide du brut oxydé).

D'une manière générale, si l'on désire obtenir des indices d'acides allant de 2 à 5 mg KOH/g, suffisants pour conférer des propriétés
25 tensioactives au brut, on utilisera des proportions d'hypochlorite (calculé en NaOCl) allant de 5 à 10 moles par kg de brut à oxyder. Ces valeurs ne sont pas limitatives et, dans certains cas, on pourra souhaiter obtenir des indices d'acides beaucoup plus élevés (allant par exemple jusqu'à 50 ou 60 mg KOH/g). On peut alors utiliser jus-
30 qu'à environ 25 moles d'hypochlorite par kg de brut à oxyder.

La durée de l'opération d'oxydation peut être, par exemple, de 1 à 60 heures.

35 Dans l'étape d'oxydation du pétrole brut, on opère en général en

général en phase hétérogène, la solution d'hypochlorite n'étant pas soluble dans le brut ; on peut utiliser des agents de transfert de phases permettant de transférer l'anion oxydant en phase organique au sein de la masse à oxyder. L'agent de transfert favorise l'oxydation au cours des premières heures de traitement, mais la durée prolongée de l'opération vient estomper son rôle au niveau des résultats (quant au rendement de l'opération et à la qualité de l'espèce tensioactive obtenue). Comme agents de transfert de phase (agents dispersants), on peut utiliser par exemple des sels d'ammonium quaternaire en faible proportion.

Il est également possible de réaliser l'oxydation en présence d'un catalyseur, par exemple l'oxyde de ruthénium. Les catalyseurs de ce type peuvent être mis en jeu à des concentrations très faibles, par exemple 0,01 à 0,5 %, par rapport à la masse de brut traitée. Dans ces conditions, on observe des vitesses d'oxydation plus élevées, mais le brut oxydé possède des propriétés semblables à celles des bruts oxydés directement par l'anion hypochlorite.

Par ailleurs, pour faciliter la manipulation du produit, il est possible de mettre en jeu un diluant hydrocarboné léger tel, par exemple, que l'hexane ou le benzène, meilleur solvant des asphaltènes. Dans ce cas, la réaction d'oxydation du pétrole brut peut être menée à la température de reflux du diluant, que l'on éliminera de la phase organique par exemple par évaporation, après séparation des deux phases.

Après oxydation, le brut oxydé de l'invention peut être séparé de la phase aqueuse contenant l'oxydant par simple décantation et peut être utilisé sans autre transformation.

En outre, un des avantages du procédé d'oxydation des bruts selon l'invention est que ceux-ci peuvent être oxydés sans traitement préalable : en particulier, la présence de forte proportion de composés soufrés ou de composés azotés, qui peuvent être gênants

pour les techniques de sulfonation, n'inhibe pas la formation de produits d'oxydation selon les techniques de l'invention.

5 Les bruts oxydés de l'invention présentent des propriétés tensioactives ; ces propriétés sont mises en évidence par examen de la tension interfaciale entre une solution de soude et le brut de départ et entre la même solution de soude et le brut de départ additionné d'une faible quantité de brut oxydé (en général, de l'ordre de 10 % en poids).

10

Dans le cas général, la tension interfaciale entre un brut neutre et une solution de soude est comprise entre 1 et 50 mN/m. L'addition de brut oxydé selon l'invention permet d'obtenir des tensions interfaciales comprises entre 10^{-3} et 10^{-1} mN/m. Cet abaissement de la
15 tension interfaciale peut être observé dans un large éventail de salinité compris par exemple entre 0 g/l et 150 g/l de chlorure de sodium.

On s'est aperçu que les produits tensioactifs formés selon l'invention
20 par oxydation des bruts perdent leur efficacité en présence d'ions divalents, tels que Mg^{+2} ou Ca^{+2} . Dans ce cas, toutefois, les compositions de bruts oxydés de l'invention peuvent être utilisées conjointement avec des tensioactifs non-ioniques. C'est ainsi que, dans des conditions de salinité et de présence d'ions divalents
25 dans lesquelles le brut oxydé était inefficace, il est possible d'obtenir un diagramme de phase de type WINSOR III par mélange des deux tensioactifs, avec une proportion de phase intermédiaire appelée microémulsion, nettement plus importante que si l'on n'utilisait que le tensio-actif non-ionique.

30

Les tensioactifs non-ioniques utilisables dans ce cas, en mélange avec les bruts oxydés sont par exemple des alcools polyoxyéthylés ou des alcoylphénols polyoxyéthylés commerciaux.

Les microémulsions réalisées avec un tensioactif non-ionique auront, par exemple, la composition suivante :

- 5 - pétrole brut oxydé : 5 - 50 % en poids
- pétrole brut : 0 - 40 % en poids
- tensioactif non-ionique: 2 - 15 % en poids
- eau rendue alcaline : 20 - 60 % en poids

A titre d'exemple :

10

- brut : 39 %
- brut oxydé : 15 %
- tensioactif non-ionique: 7 %
- eau de gisement alcaline: 39 %

15

La technique consiste alors à injecter un volume limité (environ 10 % par rapport à l'huile à déplacer) de microémulsion suivi par de l'eau, dont l'avance est stabilisée par des polymères, qui va mobiliser le banc d'huile en place jusqu'au(x) puits producteur(s).

20

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent l'invention :

Exemple 1 :

- 25 Cet exemple porte sur l'oxydation par l'hypochlorite de sodium d'un pétrole brut dont l'indice d'acide est déjà relativement élevé. Il s'agit du brut provenant du gisement français d'Emlischeim (indice d'acide = 3,16 mg KOH/g).

- 30 Dans un réacteur en verre de 250 cm³, muni d'un système d'agitation énergétique et d'une jaquette de thermostatisation, on introduit :

- 4 g de brut dégazé
- 100 ml d'hexane de qualité technique
- 35 50 ml d'eau du robinet
- 50 ml d'une solution d'hypochlorite de sodium à 1,8 mole/l.

2 gouttes d'une solution aqueuse d'un sel d'ammonium quaternaire de nom commercial A1 336, agissant comme agent de transfert de phase.

- 5 On maintient sous agitation pendant 30 h à reflux. La température se maintient à 64° C. Au bout de cette période, on décante les deux phases, on récupère la phase hydrocarbonée supérieure, on élimine le solvant (hexane) par évaporation sous vide et on récupère 4 g de brut, dont on détermine par les moyens usuels l'indice d'acide. Dans les
10 conditions indiquées, l'indice d'acide est porté à 54,81 mg KOH/g. Le brut oxydé est obtenu directement sous forme neutre, en raison de l'alcalinité de la solution d'hypochlorite elle-même.

- On procède ensuite à la qualification du brut oxydé en tant qu'agent
15 tensioactif pour la récupération assistée du pétrole.

TEST A1

- On réalise un mélange de 1 part de brut oxydé pour 9 parts de brut
20 non oxydé et on met en contact 5 g de ce mélange avec 5g de soude diluée (pH = 12) et contenant 50 g/l NaCl, dans un tube à essai gradué.

- Après une agitation vigoureuse suivie d'une période de repos de
25 24 h à 30° C, on observe le comportement des phases en présence et on constate que la phase supérieure de couleur foncée a augmenté de poids (environ 6g), tout en restant fluide et limpide. On a donc réalisé une microémulsion du type WINSOR II. Une mesure de tension interfaciale par la méthode de la goutte tournante fournit la valeur
30 $\gamma = 0,5$ mN/m. Un essai à blanc effectué dans les mêmes conditions, mais sans utilisation de brut oxydé, fournit la valeur $\gamma = 7$ mN/m.

- La microémulsion type WINSOR II donne des résultats satisfaisants en récupération assistée d'un pétrole brut d'indice d'acide égal
35 à 0,2 mg KOH/g.

TEST A2

A 5 g d'un mélange constitué par 1 part de brut oxydé et 9 parts de brut, on ajoute 0,3 g de monylphénol polyoxyéthylé puis 5g de soude diluée à pH 12 contenant 50 g/l NaCl et 1 g/l CaCl₂, on observe l'apparition d'un mélange biphasique de type WINSOR II avec environ 7 g de phase supérieure. On n'observe pas de phénomène de précipitation, même au bout de 3 semaines de repos. La microémulsion ainsi réalisée a été testée en récupération assistée et a donné des résultats comparables à ceux de la microémulsion du test A1.

TEST B

Par ailleurs, à partir du brut oxydé de l'exemple 1, on réalise un autre test comparatif décrit ci-après : des tubes capillaires remplis d'une part de brut et d'autre part d'un mélange de brut et de brut oxydé dans la proportions de 100/1 sont immergés à la verticale dans une solution aqueuse diluée de soude (0,01 Normale). On constate que le capillaire rempli de mélange brut-brut oxydé se vide rapidement en un chapelet de micro-gouttelettes qui viennent coalescer en partie supérieure. L'autre capillaire ne se vide que très lentement. Il s'agit là d'un test qualitatif servant de guide pour une qualification ultérieure.

25 Exemple 2 :

Cet exemple porte sur l'oxydation d'un pétrole brut dont l'indice d'acide est faible. On part d'un brut du gisement français "Peycorade". Son indice d'acide est de 0,72 mg KOH/g. Le mode opératoire utilisé est identique à celui de l'exemple 1.

Le brut oxydé a un indice d'acide de 3,57 mg KOH/g. L'augmentation de l'indice d'acide est donc nettement moins importante que dans l'exemple 1.

La préparation d'une microémulsion est réalisée par mise en contact de 5 g d'un mélange comportant 1 part de brut oxydé et 9 parts de brut non oxydé et 5 g d'une solution de soude 0,01 N contenant 10 g/l NaCl.

5

Après agitation puis repos de 24 h à 30° C, on constate la présence de trois phases : une phase supérieure (environ 1g) constituée essentiellement par du brut non oxydé, une phase inférieure (environ 2g) constituée essentiellement par l'eau alcaline, légèrement colorée en jaune, une phase intermédiaire (environ 7 g) contenant pratiquement tout le brut oxydé. La répartition des phases est caractéristique d'un comportement du type WINSOR III. La phase intermédiaire est une microémulsion. Les mesures de tension interfaciale entre phase supérieure et phase intermédiaire d'une part et phase intermédiaire et phase inférieure d'autre part fournissent respectivement les valeurs 0,7 mN/m et 0,1 mN/m.

15

La microémulsion ci-dessus a eu un comportement satisfaisant en récupération assistée.

20

Exemple 3 :

Cet exemple illustre le cas de l'oxydation d'un pétrole brut à très faible indice d'acide initial. Le brut de référence est celui d'Edjeleh (Algérie), dont l'indice d'acide initial est de 0,25 mg KOH/g. Les conditions opératoires diffèrent de celles de l'exemple 1.

25

Dans un réacteur en verre de 1 litre, muni d'un système d'agitation énergétique et d'une jaquette thermostatée, on introduit :

30

40 g de brut Edjeleh
400 ml d'hexane
500 ml de solution d'hypochlorite de sodium à 1,2 mole/litre
10 g d'une solution à 1 % poids de sel d'ammonium quaternaire, agissant comme agent de transfert de phase.

35

On maintient à température de reflux (64° C) durant 45 heures et l'on récupère après décantation 42 g de brut oxydé d'indice acide égal à 2 mg KOH/g.

- 5 De manière à pallier les effets néfastes des ions calcium, on engage l'agent tensioactif du brut oxydé de caractère anionique en combinaison avec un agent tensioactif non-ionique. Pour ce faire, on réalise les essais suivants.
- 10 A 4,7 g d'eau salée (type Zarzaïtine, carbonifère A, contenant 18 g/l NaCl, 3 g/l CaCl₂, 1,5 g/l MgCl₂, 6 H₂O) on ajoute 4,7 g de brut d'Edjelah dégazé puis x g de brut Edjelah oxydé et y g de monyphénol polyéthoxylé à 6 oxydes d'éthylène, x prenant les valeurs 0 - 0,6 - 1,2 - 1,8, et y prenant les valeurs 0 - 0,3 - 0,6 - 0,9. On n'ajoute pas d'alcool.

Après agitation, puis repos de 72 h à 30° C, on mesure les pourcentages en poids des différentes phases obtenues (2 ou 3 selon les cas).

- 20 Lorsqu'il y a trois phases, la phase microémulsion est la phase intermédiaire. Lorsqu'il y a deux phases, la phase microémulsion est celle de plus grand volume.

Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau ci-dessous :

25	N° essai		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
			4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
	Brut g		4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
	Brut oxydé (x, en g)		0	0,6	1,2	1,8	0,6	1,2	1,8	0,6	1,2	1,8	0,6
	NP 60 E* (y, en g)		0,6	0,6	0,6	0,6	0,3	0,3	0,3	0,9	0,9	0,9	0
30	phases	sup. % poids	31	20	10	2	30	31	12	11	1	-	39
		inter. % poids	42	-	-	-	57	66	82	-	-	100	-
		inf. % poids	27	80	90	98	13	3	6	89	99	-	61

* NP 60E : nonylphénol polyéthoxylé à 6 oxydes d'éthylène.

En conclusion de cette série d'essais, et si l'on juge de la qualité des agents tensioactifs et de leur aptitude à étendre le domaine de la microémulsion, on observe tout d'abord que l'addition d'un agent tensioactif non-ionique permet de supprimer l'effet néfaste de l'ion calcium (seul le tube 11 a donné lieu à précipitation).

D'autre part, sans que l'on puisse mettre en évidence de manière significative un effet synergétique, on observe que les deux agents tensioactifs agissent ensemble en vue d'augmenter le domaine de la microémulsion.

Les microémulsions obtenues donnent toutes des résultats satisfaisants en récupération assistée.

15 Exemple 4

On reprend les conditions opératoires de l'exemple 3, sans ajouter toutefois de solution de sel d'ammonium quaternaire.

20 Au bout de 24 heures, on obtient après traitement 42 g de brut oxydé dont l'indice d'acide est de 1,9 mg KOH/g.

L'absence de l'agent de transfert ne modifie sensiblement ni le rendement de l'opération ni la qualité de l'espèce tensioactive obtenue.

Exemple 5

On oxyde le brut Edjeleh dans les conditions de l'exemple 3, en omettant à la fois l'agent de transfert et le diluant (hexane). Dans ces conditions, bien entendu, la température n'est plus fixée par l'ébullition de l'hexane, mais on peut la maintenir aisément à 50° C au moyen de la jaquette thermostatée. Au bout de 22 heures d'agitation, on arrête la manipulation, on décante les phases et on récupère 39 g de brut oxydé d'indice d'acide 2,75 mg KOH/g.

Ces résultats montrent que la présence de solvant léger n'est nullement indispensable à l'obtention d'une bonne tensioactivité.

Exemple 6

5

On réalise le mélange :

- 40 g de brut Edjelah ;
500 ml de solution d'hypochlorite à 1,2 mole/l ; et
10 30 mg d'oxyde de ruthénium.

On agite le mélange durant 22 h à 50° C. On obtient, après filtration et décantation des phases, 42 g d'un brut oxydé d'indice d'acide 6,30 mg KOH/g.

15

Ce résultat indique que la présence d'un vecteur d'oxygène tel que l'oxyde de ruthénium permet d'accélérer le processus d'oxydation du brut.

- 20 Le brut oxydé est mis sous forme de microémulsion, comme décrit à l'exemple 1.

Exemple 7

- 25 En vue de préciser le rôle des différents paramètres permettant de jouer sur la vitesse d'oxydation, on a réalisé une série d'essais regroupés dans cet exemple.

- Dans tous ces essais, on est parti de 40 g de brut Edjelah dégazé
30 ($I_A = 0,25$) et on a fait varier la température, en présence ou non d'oxyde de ruthénium, de solvant, d'agent de transfert.

On a suivi en fonction du temps, l'augmentation de l'indice d'acide.

- 35 Les résultats sont regroupés dans la figure 1, sur laquelle

- La courbe (1) est caractérisée par une température de 64° C, la présence d'hexane et d'agent de transfert (1 % en poids soit 400 mg).
 - La courbe (2) correspond à une température de 50° C, l'absence d'hexane et d'agent de transfert. La comparaison des courbes (1) et
5 (2) montre qu'on n'a pas intérêt à utiliser un diluant avec des bruts peu visqueux tels que celui d'Edjeleh.
 - La courbe (3) diffère de la courbe (2) uniquement par la température (64° C). Une augmentation de température favorise la réaction.
 - La courbe (4) correspond aux mêmes conditions que la courbe (2),
10 mais avec addition d'une proportion de 0,06 % en poids d'oxyde de ruthénium (soit 24 mg).
 - Pour la courbe (5), la proportion d'oxyde de ruthénium est de 1 % en poids (soit 400 mg).
- La présence d'une faible quantité d'oxyde de ruthénium accélère considérablement le processus (comparaison des courbes (2) et (4) d'une
15 part, (4) et (5) d'autre part).

Des résultats de cet exemple, on peut conclure que le diluant ne doit être utilisé que s'il est vraiment nécessaire pour la manipulation
20 du produit, que le rôle de l'agent de transfert n'est pas déterminant, qu'une augmentation de température est favorable (pour autant que l'on n'accélère pas préférentiellement la décomposition de l'hypochlorite), que la présence d'oxyde de ruthénium est favorable sur le plan de la cinétique, mais qu'il faut prendre en compte les problèmes d'ordre technologique et économique dans le cas de l'utilisa-
25 tion de quantités même très faibles de cet oxyde.

Exemple 8

- 30 Cet exemple met en évidence l'amélioration de la récupération du pétrole, emprisonné dans un milieu poreux, en utilisant des solutions tensioactives de brut oxydé selon l'invention.

Deux échantillons A et B, de grès de Fontainebleau de porosités semblables sont saturés dans un premier temps avec une solution saline
35

à 30 g/l en chlorure de sodium puis par du brut Edjeleh ($I_A = 0,25$ mg KOH/g), jusqu'à saturation maximale en huile après un balayage continu de 10 V.P. (dix fois le volume des pores).

- 5 Les échantillons sont maintenus en l'état (saturation maximale en huile en présence d'eau salée résiduelle) pendant une nuit.

L'échantillon A est balayé en continu à la vitesse de 5 ml/h par une solution aqueuse alcaline (NaOH : 20 g/l) et salée (NaCl : 30 g/l).

10

L'échantillon B est balayé dans un premier temps par un bouchon d'huile oxydée ($I_A = 8$ mg KOH/g) d'un volume de 20 % par rapport à l'huile en place, suivi par une solution aqueuse alcaline (NaOH 20 g/l) et salée (NaCl 30 g/l).

15

On évalue l'efficacité de la récupération assistée à la soude sur la figure 2, qui porte en ordonnées le pourcentage d'huile récupérée par rapport à l'huile en place et en abscisses le nombre de volumes des pores balayés avec la phase aqueuse (contenant 20 g/l de soude et 30 g/l de chlorure de sodium).

20

Dans le cas où l'on travaille avec le brut oxydé selon l'invention, on observe une amélioration notable du taux de récupération, qui dépasse 60 %.

RE V E N D I C A T I O N S

1. - Utilisation, comme agent de récupération assistée du pétrole, d'une composition de pétrole brut modifié, présentant des propriétés tensioactives, obtenue par mise en réaction d'un pétrole brut ou de l'une de ses fractions avec un agent oxydant.
5
2. - Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'agent oxydant est un hypochlorite de métal alcalin ou alcalino-terreux.
3. - Utilisation, selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce
10 que la composition a été obtenue par :
 - a) la mise en contact, sous agitation et à une température de 40 à 90° C, d'un pétrole brut avec une solution aqueuse d'hypochlorite de métal alcalin ou alcalino-terreux pendant un temps suffisant pour accroître l'indice d'acide initial du pétrole brut et l'amener à une
15 valeur d'au moins 1 mg KOH/g,
 - b) la séparation subséquente d'une phase hydrocarbonée qui comprend le pétrole brut modifié, dont l'indice d'acide a été substantiellement augmenté.
- 20 4. - Utilisation selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisée en ce que le pétrole brut mis en réaction est un pétrole brut d'indice d'acide compris dans le domaine de 0 à 0,5 mg KOH/g.
5. - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée
25 en ce qu'elle est effectuée dans un gisement de pétrole d'indice d'acide au plus égal à 0,5 mg KOH/g.
6. - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'on met en jeu une solution aqueuse d'hypochlorite de
30 concentration de 0,5 à 2 moles/litre, calculée en NaOCl.
7. - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'on met en jeu de 5 à 25 moles d'hypochlorite par

kilogramme de pétrole brut à oxyder.

8. - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que l'on effectue la réaction en présence d'oxyde de ruthénium.

5

9. - Utilisation, selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, qui consiste à introduire ou former, dans un gisement de pétrole, un bouchon de ladite composition de pétrole brut modifié, et à le déplacer dans le gisement, vers un puits de production, en le poussant au moyen d'une phase aqueuse.

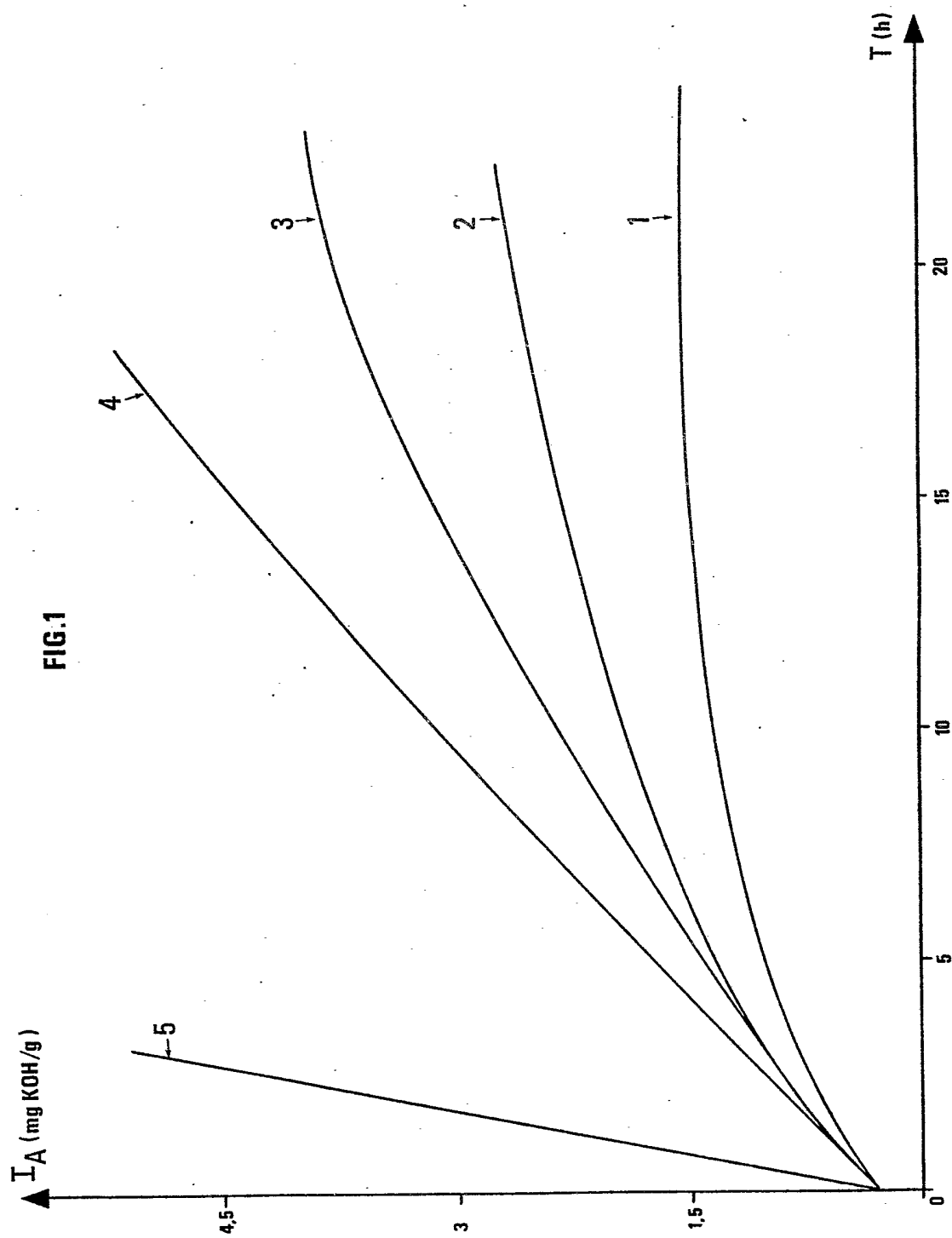
10

10. - Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle la phase aqueuse est une solution aqueuse de soude.

15

11. - Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle la phase aqueuse est une solution aqueuse de polysaccharide.

PL.1.2



PL.II.2

FIG.2

