PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5 :	A1	(11) Numéro de publication internationale:	WO 91/07570
E21B 43/25, 33/138		(43) Date de publication internationale:	30 mai 1991 (30.05.91)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR90/00802

(22) Date de dépôt international: 9 novembre 1990 (09.11.90)

(30) Données relatives à la priorité:
89/14706 9 novembre 1989 (09.11.89) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US):* SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE [FR/FR]; Tour Elf - 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement) :* CHENEVIERE, Pascal [FR/FR]; 2, rue Déglin, F-54000 Nancy (FR). DE FARCY DE MALNOE, Jacques-Philippe [FR/FR]; 164, les Jardins de Nanbours, F-61350 Auzielle (FR). PUTZ, Antide [FR/FR]; 85, avenue des Lauriers, F-64000 Pau (FR). SARDIN, Michel [FR/FR]; 115, rue du Petit-Arbois, F-54520 Laxou (FR).

(74) Mandataire: OHRESSER, François; Société Nationale Elf Aquitaine, Dept. Propriété Industrielle, Tour Elf, F-92078 Paris-La Défense Cédex 45 (FR).

(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), SU, US.

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: IMPROVED METHOD FOR TRANSPORTING PARTICLES IN A POROUS MEDIUM

(54) Titre: PROCEDE AMELIORE DE TRANSPORT DES PARTICULES EN MILIEU POREUX

(57) Abstract

The invention relates to an improved method for injecting and transporting small particles in a natural porous medium. The method is characterized in that, in a first step, the porous medium is conditioned by means of an aqueous solution containing a hydrocarbonaceous compound, polymers or surface-active agents, in a second step, a plug of suspended particles is injected in the aqueous medium containing at least one hydrocarbonaceous compound, polymer or surface-active agent and, in a third step, the plug of particles is pushed by an appropriate aqueous medium. The method is particularly useful for implantation of bacteria in a porous medium.

(57) Abrégé

L'invention a pour objet un procédé amélioré d'injection et de transport de particules de petites tailles dans un milieu poreux naturel. Le procédé est caractérisé en ce que, dans une première étape, on conditionne le milieu poreux au moyen d'une solution aqueuse contenant un composé hydrocarboné, de polymères ou tensio-actifs, dans une deuxième étape, on injecte un bouchon de particules mises en suspension dans un milieu aqueux contenant au moins un composé hydrocarboné, polymère ou tensio-actif et dans une troisième étape, on pousse le bouchon de particules par un milieu aqueux convenable. Le procédé est notamment utilisable pour l'implantation de bactéries dans un milieu poreux.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	**FI**	Finlande	**ML**	Mali
AU	Australie	**FR**	France	**MN**	Mongolie
BB	Barbade	**GA**	Gabon	**MR**	Mauritanie
BE	Belgique	**GB**	Royaume-Uni	**MW**	Malawi
BF	Burkina Faso	**GN**	Guinée	**NL**	Pays-Bas
BG	Bulgarie	**GR**	Grèce	**NO**	Norvège
BJ	Bénin	**HU**	Hongrie	**PL**	Pologne
BR	Brésil	**IT**	Italie	**RO**	Roumanie
CA	Canada	**JP**	Japon	**SD**	Soudan
CF	République Centraficaine	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**SE**	Suède
CG	Congo			**SN**	Sénégal
CH	Suisse	**KR**	République de Corée	**SU**	Union soviétique
CI	Côte d'Ivoire	**LI**	Liechtenstein	**TD**	Tchad
CM	Cameroun	**LK**	Sri Lanka	**TG**	Togo
DE	Allemagne	**LU**	Luxembourg	**US**	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	**MC**	Monaco		
ES	Espagne	**MG**	Madagascar		

PROCEDE AMELIORE DE TRANSPORT DES PARTICULES EN MILIEU POREUX

La présente invention a pour objet un procédé amélioré d'injection et de transport de particules, micro-organismes notamment, dans un milieu poreux naturel.

Les techniques de récupération du pétrole, dites primaires et secondaires, utilisées efficacement, conduisent à l'extraction d'au maximum 35 à 40% du pétrole brut contenu dans un réservoir. Les techniques de récupération améliorée, dites tertiaires, consistent à extraire tout ou partie de cette huile résiduelle, notamment par balayage à l'eau de la zone, en visant soit à modifier les propriétés de l'huile en place, soit à modifier les propriétés de l'eau de balayage en augmentant sa viscosité par addition de polymères organiques hydrosolubles ou en atténuant les phénomènes de répulsion entre l'eau et l'huile par addition de tensioactifs.

On connaît une autre technique, différente en concept et en application, qui est le colmatage des zones à haute perméabilité du réservoir qui sont très préjudiciables à la production de l'huile, par des polymères à haute viscosité obtenus, le cas échéant, par des réticulations.

Les composés polymères ou tensio-actifs utilisés dans ces divers types de procédé peuvent être soit synthétiques, fabriqués par voie chimique, soit naturels et par exemple fabriqués par voie microbiologique en utilisant des microorganismes, bactéries notamment, susceptibles de transformer par métabolisation des substrats carbonés convenables, tels que les sucres ou les hydrocarbures.

Ces procédés et composés sont par exemple décrits dans le brevet US 3 650 326 qui vise un procédé de récupération assistée dans lequel on utilise un milieu aqueux de balayage comportant un viscosifiant produit par culture bactérienne, l'ensemble viscosifiant, bactéries et milieu de culture étant introduit dans le milieu de balayage.

Le brevet US 3 598 181 décrit un procédé analogue précisant le rôle important joué par un tensio-actif anionique dans la formation de l'agent viscosifiant.

Le brevet US 3 763 934 décrit un procédé de colmatage des formations perméables utilisant différents polymères synthétiques tels que les polyacrylamides, les dérivés de la cellulose, les gommes hydrosolubles.

La demande de brevet européen n° 073 612 illustre l'utilisation de mélanges du biopolymère xanthane et de tensio-actifs de type polyglycol pour contrôler la mobilité de la solution.

Par ailleurs, il a déjà été envisagé de produire in-situ dans la formation, les produits biosurfactants ou biopolymères nécessaires à l'application spécifique envisagée en injectant dans cette formation les microorganismes, le substrat convenable et leurs éléments nutritifs. De tels procédés sont notamment décrits dans les brevets US n° 3 340 930 et 4 522 261.

Le succès de la production in-situ dépend naturellement de la sélection des souches appropriées capables de se développer dans l'environnement du réservoir, mais également de la capacité à faire parvenir à destination, c'est-à-dire la formation à traiter, le microorganisme sans que sur la grande distance à parcourir, il ne soit bloqué dans une zone à faible perméabilité ou qu'en chemin, il ne rencontre un substrat de croissance stimulateur qui entraîne sa multiplication et/ou la production de composés créant un bouchon pouvant, par exemple, entraîner le colmatage du puits d'injection.

Le succès d'un tel procédé dépend donc beaucoup de la qualité de la migration des cellules au sein des milieux poreux qui présentent des variations importantes de porosité et de perméabilité. Cette difficulté majeure explique certainement pourquoi ce type de procédé a rarement été utilisé par l'industrie pétrolière et essentiellement en solution de dernière extrémité, dans le cas où le puits est destiné en définitive à être fermé.

L'invention a pour but de pallier cet inconvénient en proposant des moyens favorisant le transit de

suspensions particulaires, bactériennes notamment, dans des milieux poreux naturels.

Ces moyens de transport de suspensions particulaires, bactériennes notamment, dans les milieux poreux ont été étudiés non seulement dans l'optique de procédés de récupération améliorée du pétrole, mais aussi dans celui de tout processus pour lequel il est nécessaire de transporter des particules solides de faible taille dans des milieux poreux et notamment, le problème de la réhabilitation des sols et des nappes phréatiques pour lequel il peut être indispensable d'implanter, et donc de transporter, des suspensions bactériennes permettant d'obtenir in-situ une activité d'épuration ou de dépollution par voie microbienne. On peut citer également le cas de la protection de sites naturels de stockage pour lesquels il serait avantageux d'implanter des systèmes biologiques améliorant le confinement des matériaux stockés.

L'invention a pour objet un procédé d'injection et de propagation de particules solides de petites dimensions dans un milieu poreux naturel caractérisé en ce que, dans une première étape, on conditionne ledit milieu par un balayage au moyen d'une solution aqueuse équilibrée contenant au moins un composé hydrocarboné choisi parmi les polymères hydrosolubles ou hydrodispersables et les tensio-actifs anioniques, puis, dans une deuxième étape, on injecte dans ledit milieu un bouchon de particules solides mises en suspension dans un milieu aqueux équilibré et contenant en outre au moins un composé hydrocarboné choisi parmi les polymères hydrosolubles ou hydrodispersables et les tensio-actifs anioniques et dans une troisième étape, on pousse ledit bouchon de particules par un milieu aqueux convenable.

Dans une variante préférée de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on ajoutera au milieu de poussée au moins un composé hydrocarboné choisi parmi les polymères hydrosolubles ou hydrodispersables et les tensio-actifs anioniques.

On peut observer que les composés hydrocarbonés utilisés au cours de chacune des différentes étapes pourront être identiques ou différents. Leur nature est indépendante de la particule solide injectée et propagée.

Le procédé de l'invention s'applique à l'injection et à la propagation au sein des milieux poreux de suspensions de particules de petites dimensions, dites microniques, c'est-à-dire dont le diamètre moyen est inférieur ou égal à environ 10.10^{-6}m. Le choix des particules à injecter dépendra de l'application spécifique envisagée. Ces particules pourront être d'origine naturelle et/ou minérale, par exemple, des bentonites, des argiles ou des latex. Elles pourront être constituées dans une application préférée du procédé par des cellules bactériennes susceptibles de produire in-situ des composés permettant de traiter de façon convenable le milieu poreux où elles sont implantées.

Dans l'application préférée du procédé de l'invention, on utilise comme particules des cellules bactériennes viables, non pathogènes, qui sont mises en oeuvre dans des conditions non prolifératives.

Ces cellules bactériennes seront, par exemple :

- des bâtonnets, ou des coques aérobies gram négatif, famille des Pseudomonadaceae ; (genres Pseudomonas - Xanthomonas) ; famille des Halobacteriaceae ; (genres Halobacterium - Halococcus) ;
- des bâtonnets gram négatif anaérobies facultatifs ; famille des Enterobacteriaceae ; famille des Vibrionaceae ;
- des bactéries gram négatif anaérobies ; genre Desulfovibrio ;
- des bactéries chimiolithotrophes gram négatif ; famille des Nitrobacteriaceae ; genres Thiobacillus/Sulfolobus ;
- des bactéries productrices de méthane ; famille des Methanobacteriaceae ;
- des coques anaérobies facultatifs gram positif, ou aérobies ; famille des Micrococcaceae ; famille des Streptococcaceae (genre Leuconostoc) ;

- bâtonnets et coques formant des endospores ; famille des Bacillaceae (genres Bacillus - Clostridium) ;

- bactéries gram positif ne formant pas de spores en forme de bâtonnets ; famille des Lactobacillaceae ;

- bactéries gram positif appartenant aux Actinomycètes et groupes apparentés ; famille des Actinomycetaceae ; famille des Nocardiaceae ; famille des Micromonosporaceae ; famille des Streptomycetaceae.

Les solutions ou milieux aqueux utilisés dans le procédé doivent être équilibrés. On entend par équilibré, dans la présente demande, une solution ou un milieu aqueux compatible avec l'eau du milieu poreux à traiter, ce qui pourra être atteint, par exemple, par adjonction au dit milieu ou solution des principaux sels du milieu poreux à traiter. La présence de sels au sein de la suspension est importante pour une propagation spécifique des particules injectées au sein du milieu poreux. En effet, elle évite la mobilisation des argiles ou de toute autre particule colloïdale présente dans le milieu poreux et par ailleurs, elle préserve l'intégrité des particules transportées, notamment s'il s'agit de cellules bactériennes, en limitant les phénomènes de gonflement osmotique. Il est important que le fluide injecté soit compatible avec la nature chimique du milieu poreux traité. La composition ionique du fluide sera par exemple celle d'une eau de gisement reconstituée, comportant $MgCl_2$, $6H_2O$; $CaCl_2$, $2H_2O$; K_2SO_4 ; Na_2SO_4 ; $FeSO_4$, $7H_2O$; NaCl. Elle pourra être, dans certains cas, très simplifiée et ne mettre en jeu qu'un seul sel (NaCl) ou un mélange de deux sels NaCl et $CaCl_2$, dont on pourra faire varier la proportion selon la nature du milieu poreux à traiter.

Le composé hydrocarboné utilisé au cours de l'une des étapes pourra être un agent tensio-actif anionique qui sera utilisé seul ou en mélange avec d'autres agents tensio-actifs anioniques ou non-ioniques. La concentration totale en tensio-actifs sera généralement comprise entre 10^{-5} mole.l^{-1} et 10^{-1} mole.l^{-1} et de préférence entre 10^{-5} et 10^{-3} mole.l^{-1}. La concentration du milieu aqueux en agent tensio-actif dépendra du choix du tensio-actif et de

la nature géochimique de la formation à traiter : pH et salinité de la formation notamment. Par exemple, la concentration en tensio-actif, et la quantité totale à injecter, sera fonction de la salinité de l'eau de formation, c'est-à-dire sa teneur en cation alcalin et sa teneur en cations alcalino-terreux. Plus la concentration en cations alcalino-terreux sera importante, plus la quantité de tensio-actif à injecter, et donc sa concentration dans le milieu aqueux d'injection, sera élevée. En revanche, si la salinité est due à une concentration en cation alcalin élevée, la quantité de tensio-actif nécessaire au procédé sera relativement moins importante qu'en présence de cations alcalino-terreux.

Comme agent tensio-actif anionique, on peut utiliser par exemple :

- les savons des acides gras tels que les sels de sodium ou de potassium d'acides gras saturés ou insaturés en C_{10}-C_{24} ou de dérivés d'acides aminocarboxyliques comme le N-lauryl sarconisate de sodium,

- les sulfates et produits sulfatés tels que les alcoylsulfates alcalins du type laurysulfate de sodium : les sulfates d'alcools gras polyoxyoéthylénés, les sulfates d'alcoylphénols polyoxyéthylénés, les sulfates d'arylalkylphénols polyoxyéthylénés,

- les esters phosphoriques de dérivés oxyéthylénés tels que les phosphates d'alcools gras polyoxyéthylénés, les phosphates d'alcoylphénols polyoxyéthylénés, les phosphates d'arylalkylphénols polyoxyéthylénés,

- les sulfonates alcalins tels que les alcoylsulfonates par exemple les alkylsulfoesters des acides en C_4-C_{30} du type dialkylsulfosuccinate de sodium, les alcoylbenzène-sulfonates comme le nonylbenzènesulfonate de sodium et le dodecylbenzène-sulfonate de sodium et les lignosulfonates.

Naturellement, lorsqu'on injectera des cellules bactériennes, on veillera à choisir un tensio-actif non toxique vis-à-vis desdites cellules et compatible avec le milieu poreux à traiter.

Le composé hydrocarboné utilisé au cours de l'une des étapes pourra être un polymère viscosifiant hydrosoluble ou hydrodispersable de masse moléculaire élevée. La présence de ce polymère permet notamment de stabiliser la suspension de particules. On entend par polymère viscosifiant de masse moléculaire élevée un polymère ayant une masse supérieure à 500.000 daltons et de préférence comprise entre 1 et 10 millions de daltons. Ce polymère devra être insensible à l'action des bactéries éventuellement présentes.

A titre d'exemple de polymères utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer :

- les polymères synthétiques tels que les polyacrylamides partiellement hydrolysés, les copolymères acrylamide-acide acrylique, les copolymères acrylamide-acrylate, les polyacrylates salifiés, les polyméthacrylates salifiés, les polyacrylonitriles partiellement hydrolysés, les polystyrènes sulfonates, les copolymères styrène sulfonés-anhydridre maléique, etc...
- les biopolymères tels que le xanthane, le scléroglucane, le dextrane, les polyhydroxybutyrates (PHB), les mannanes, pullulane, curdlane...,
- les dérivés de la cellulose : carboxyméthylcellulose (CMC), hydroxypropylméthylcellulose, carboxyméthylhydroxy-éthylcellulose...,
- les polymères naturels : gomme arabique, alginates.

La teneur en polymère du milieu aqueux d'injection sera en général comprise entre 10 et 5000 ppm et de préférence entre 50 et 450 ppm.

Le polymère préféré du procédé de l'invention sera un polyacrylamide (PAA), partiellement hydrolysé. Le degré d'hydrolyse sera généralement compris entre 10 et 70% et de préférence entre 15 et 35%.

Dans une variante du procédé de l'invention, le milieu aqueux d'injection des particules au cours de la deuxième étape comportera, à côté des sels un mélange de polymères hydrosolubles ou hydrodispersables et de tensio-actif anionique. Les teneurs du milieu aqueux d'injection

en polymères et en tensio-actifs seront analogues à celles décrites précédemment pour les procédés utilisant le tensio-actif ou le polymère seul.

Il pourra également être avantageux d'utiliser un mélange polymère-tensio-actif au cours de la première étape de conditionnement.

La quantité de suspensions particulaires, notamment de bactéries, à injecter doit être en rapport avec le volume poreux à traiter. Dans le cas du traitement d'un gisement pétrolier, il s'agira des zones à haute perméabilité qui représentent en général au maximum quelques % du volume total du milieu poreux. La quantité de suspensions à injecter tiendra compte de ce volume poreux à traiter, ainsi que, dans une certaine mesure, du volume poreux de la zone de transit, c'est-à-dire, de la distance séparant la zone d'injection de la zone à traiter. La quantité de particules à mettre en suspension est généralement comprise entre 10^5 et 10^{10} particules par cm^3.

Lors de la mise en oeuvre du procédé, on injecte un fluide aqueux contenant les composés hydrocarbonés sans les particules, puis un milieu aqueux d'injection contenant l'ensemble des éléments, la quantité totale de tensio-actif et/ou de polymère doit être suffisante pour assurer un bon conditionnement des zones à travers lesquelles la suspension particulaire doit transiter. En général, le volume total de la solution de fluide aqueux utilisé pour les deux premières étapes dépassera rarement 30% du volume total du milieu poreux et sera souvent inférieur à 20% de ce volume, la quantité de composé hydrocarboné sera optimisée en fonction de la surface spécifique du milieu poreux.

Le volume de la suspension injectée au cours de la deuxième étape, c'est-à-dire le bouchon, représentera en général entre 10 et 50% du volume injecté en première étape et sera en général compris entre 2 et 10% du volume poreux total du milieu poreux.

Le procédé de l'invention sera mieux compris à la lecture des exemples ci-après donnés à titre de simple illustration.

Les exemples 1 à 4 ci-après se rapportent à des bactéries appartenant à la famille des Streptococcaceae et plus particulièrement au genre Leuconostoc. Il s'agit d'une bactérie Leuconostoc mesenteroides.

Exemples 1 à 4 :

Les expériences ont été réalisées dans un dispositif de laboratoire dans lequel une colonne de 18 cm de longueur et de diamètre interne 2,54 cm, est remplie avec du sable d'Entraygues et présente un volume poreux de 45 cm^3 (Vp).

Ce sable très siliceux (98% de silice) comporte très peu d'argile et ne nécessite pas de traitement préalable afin d'éviter les perturbations dans les mesures réalisées sur les milieux poreux reconstitués.

- Les particules sont constituées de bactéries Leuconostoc mesenteroides cultivées sur un milieu à base de glucose et constitué des éléments nutritifs habituels. En fin de phase exponentielle, la culture est centrifugée à 9500 tours par minute pendant 15 minutes et lavée dans une solution de NaCl 0,1 N. Trois cycles centrifugation-resuspension permettent d'éliminer les constituants du milieu de culture qui pourraient perturber les mesures ultérieures.

- Le polymère utilisé est le polyacrylamide BASF SEPAFLOOD hydrolysé à 25%, dilué à 250 ppm en solution aqueuse (PAAH).

- Le tensio-actif anionique utilisé est le dodecyle sulfate de sodium (SDS) à une concentration de 10^{-3} M/l.

Le dispositif de laboratoire utilisé est décrit ci-après en regard de la figure 1 ci-jointe.

Ce dispositif comprend :

- des réservoirs (1) (2) (3), contenant les fluides injectés successivement dans une colonne (4) remplie du milieu poreux (5) concerné.

- un ensemble de capillaires (7) dans lesquels les fluides, véhiculés par une pompe à seringues (6) circulent,

- une vanne (8) d'injection possédant 6 voies et 2 positions, qui permet d'injecter un volume connu de la suspension (5) contenu dans la boucle d'injection (9),

- la colonne de milieu poreux (5), consolidé ou non, est munie d'embouts (10) (10'), disperseurs propres à répartir le fluide à l'entrée et à la sortie de la colonne, et laissant circuler aussi bien les solutés et les particules injectées,

- deux détecteurs en ligne : un spectrophotomètre U.V. (11) réglé à 280 nm qui fournit une mesure de densité optique corrélée avec la concentration en particules, et un conductimètre (12) qui permet d'enregistrer les variations de salinité dans l'effluent,

- un collecteur de fractions (13) qui permet d'effectuer a posteriori des mesures complémentaires sur l'effluent,

- un capteur de pression (14) aux bornes de la colonne permettant d'évaluer la perte de charge.

Dans l'exemple 1, le sable d'Entraygues constituant le milieu poreux a été dans une première étape balayé avec une solution saline NaCl 0,1 M/l jusqu'à l'obtention d'une composition stationnaire dans l'effluent.

Dans une deuxième étape, on injecte par la boucle d'injection un créneau de particules à $5\text{-}7.10^8$ particules par cm^3 de suspension dans une solution saline identique à celle de la première étape, impulsion correspondant à 2% du volume poreux de la colonne (45 cm^3). La colonne est maintenue sous un écoulement permanent de solution à débit constant de 0,2 cm^3 min^{-1} permettant le déplacement par poussée du créneau de particules.

Dans l'exemple 2, on remplace pour l'ensemble des étapes, les solutions salines par une solution de NaCl 0,1 M/l additionnée de 250 ppm de PAAH.

Dans l'exemple 3, on remplace pour l'ensemble des deux étapes la solution saline par une solution de NaCl 0,1 M/l additionnée de SDS 10^{-3} $M.l^{-1}$.

Dans l'exemple 4, on répète l'exemple 1 en remplaçant la solution saline par une solution saline NaCl 0,1 M/l additionnée de 250 ppm de PAAH et de SDS 10^{-3} $M.l^{-1}$.

Les conditions opératoires de chacun de ces exemples et les résultats obtenus exprimés en % de restitution des

particules injectées : Nombre de particules récupérées / Nombre de particules, par mesure de la densité optique, après étalonnage, sont résumés dans le tableau 1 ci-dessous.

On constate que, en l'absence des composés hydrocarbonés anioniques du procédé de l'invention, on aboutit au colmatage de la colonne et une rétention quasi-totale des bactéries dans le milieu poreux correspondant à une augmentation de la perte de charge au sein de la colonne (ex. 1) alors que cette augmentation au sein de la colonne est quasiment nulle dans les exemples 2 à 4, ce qui correspond à un excellent pourcentage de restitution.

TABLEAU 1

N°	Concentration en particules /ml	Composition de la phase aqueuse (Sels et additifs)	Volume injecté (en % du V_p)	Restitution %
1	$5\text{-}7.10^8$	NaCl : 10^{-1} N	2	0,05
2	$5\text{-}7.10^8$	NaCl : 10^{-1} N PAA 250 ppm	2	25
3	$5\text{-}7.10^8$	NaCl : 10^{-1} N SDS 10^{-3} M.1^{-1}	2	42
4	$5\text{-}7.10^8$	NaCl : 10^{-1} N PAA 250 ppm et SDS 10^{-3} M.1^{-1}	2	48

Exemples 5 à 22 :

La même expérience a été menée avec différents composés hydrocarbonés sur plusieurs types de particules solides (bactéries Leuconostoc mesenteroïdes, bactéries Bacillus subtilis, bentonite).

Les conditions opératoires précises des différentes étapes et les résultats obtenus pour chacun des exemples figurent dans le Tableau 2 ci-après.

Les conditions générales de ces expériences et les abréviations utilisées dans le Tableau 2 sont les suivantes :

1) Etape de conditionnement :

- Le volume est exprimé en Vp, c'est-à-dire le volume poreux total du milieu.

- Le milieu de conditionnement comporte toujours du NaCl 0.1 N, qui n'est pas mentionné dans le tableau, additionné, le cas échéant, de :

. Dodécylsulfate de sodium, 10^{-3} mole/l : S en abrégé

. Polyacrylamide hydrolysé à 30%, 250 ppm : P en abrégé

2) Etape d'injection du bouchon :

- Le volume du bouchon est égal à 0.02 Vp.

- Le milieu d'injection comprend comme particules des bactéries Leuconostoc mesenteroïdes, soit 10^{10}

bactéries par ml dans les exemples 5 à 16 sauf pour l'exemple 13 où 10^9 bactéries/ml ont été injectées : L en abrégé.

. 2,5 10^9 bactéries Bacillus subtilis par ml dans les exemples 17 et 18 : B en abrégé.

. 100 ppm de bentonite dans les exemples 19 à 21 : b en abrégé.

Le milieu d'injection contient toujours du NaCl 0.1 N (non mentionné) et le cas échéant, les produits dénommés S et P ci-dessus aux mêmes quantités, ou des lignosulfonates de sodium à 250 ppm : l en abrégé.

3) Milieu de poussée :

La solution aqueuse contiendra toujours du NaCl 0.1 N et le cas échéant les produits P et l mentionnés ci-dessus aux mêmes quantités.

La restitution des particules injectées sous forme de créneau (le bouchon) est évaluée en sortie du milieu poreux par la quantité de particules récupérées pour un volume du milieu de poussée égale à 1 Vp, exprimée en % par rapport à la quantité injectée.

Tableau 2

N° Ex		Conditionnement	Injection particules	Eau de poussée	Restitution
	vol	composition	composition	composition	
	(Vp)				%
5	0,1	S	L	-	3,9
6	2,0	S	L	-	27,0
7	-	-	L + P	-	0,1
8	-	-	L + P + S	-	0,6
9	0,5	S + P	L + P + S	-	77,0

10	sat	P	L + P	P	70,5
11	0,5	P	L + P	P	58,0
12	0,2	P	L + P	P	53,0
13	0,2	P	L + P	P	46,0
14	0,2	P	L + S	l	56,0
15	0,2	P	L + l	-	33,0
16	0,2	P	L + P + S	-	24,7
17	-	-	B + S	P	15,5
18	0,2	P	B + S	P	26,5
19	-	-	b	-	0,1
20	0,2	P	b	-	3,0
21	0,2	P	b + P	P	33,0

"sat" signifie milieu saturé avec le milieu aqueux de conditionnement

La comparaison des résultats obtenus dans ces différentes expériences montre le rôle joué par chacune des différentes étapes du procédé et l'incidence d'une utilisation simultanée d'un polymère et d'un tensio-actif.

Les expériences 5 à 8 mettent en évidence la faible efficacité du procédé utilisant un composé hydrocarboné uniquement au cours d'une seule des étapes. Seul un conditionnement de 2 fois le volume de pore, incompatible avec une mise en oeuvre raisonnable du procédé (exp. 6) permet un transport notable de particules.

Au contraire, dès que les trois étapes sont mises en oeuvre successivement (exp. 11 à 14) le transport d'au moins 50% des particules est assuré après une poussée d'une fois le volume de pore.

L'intérêt de l'étape de poussée est concrètement démontré par les expériences 19 à 21. D'une restitution quasi nulle lors d'une injection de bentonite sans additifs, on passe à une restitution à un volume de pore de 33% par la mise en oeuvre du procédé complet.

L'utilisation de Bacillus (exp. 17 et 18), particules deux fois plus grosses que les Leuconostoc est possible. La restitution, substantielle, est cependant moins bonne : 26,5% à comparer au 50% en moyenne obtenus précédemment.

Le lignosulfonate de sodium apparaît comme un bon produit à condition qu'il puisse être utilisé sans problèmes de toxicité (Exp. 14 et 15).

REVENDICATIONS

1/ Procédé d'injection et de propagation de particules solides de petites dimensions, dites microniques, dans un milieu poreux naturel caractérisé en ce que , dans une première étape, on conditionne ledit milieu par un balayage au moyen d'une solution aqueuse équilibrée contenant au moins un composé hydrocarboné choisi parmi les polymères hydrosolubles, hydrodispersables et les tensio-actifs anioniques, puis, dans une deuxième étape on injecte dans ledit milieu un bouchon de particules solides mises en suspension dans un milieu aqueux équilibré et contenant en outre au moins un composé hydrocarboné choisi parmi les polymères hydrosolubles ou hydrodispersables et les tensio-actifs anioniques et, dans une troisième étape, on pousse ledit bouchon de particules par un milieu aqueux convenable.

2/ Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le milieu aqueux de poussée utilisé au cours de la troisième étape contient au moins un composé hydrocarboné choisi parmi les polymères hydrosolubles ou hydrodispersables et les tensio-actifs anioniques.

3/ Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que lorsque un tensio-actif est utilisé dans un des milieux aqueux, sa teneur est comprise entre 10^{-5} et 10^{-1} M/l.

4/ Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que lorsqu'un polymère est utilisé dans un des milieux aqueux, sa masse moléculaire supérieure à 500.000 daltons et de préférence comprise entre 1.10^6 et 10.10^6 daltons.

5/ Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que la teneur en polymère du milieu aqueux est comprise entre 10 et 5000 ppm.

6/ Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que le polymère est un polymère naturel ou synthétique hydrodispersable.

7/ Procédé selon l'une des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que le polymère est un polyacrylamide partiellement hydrolysé.

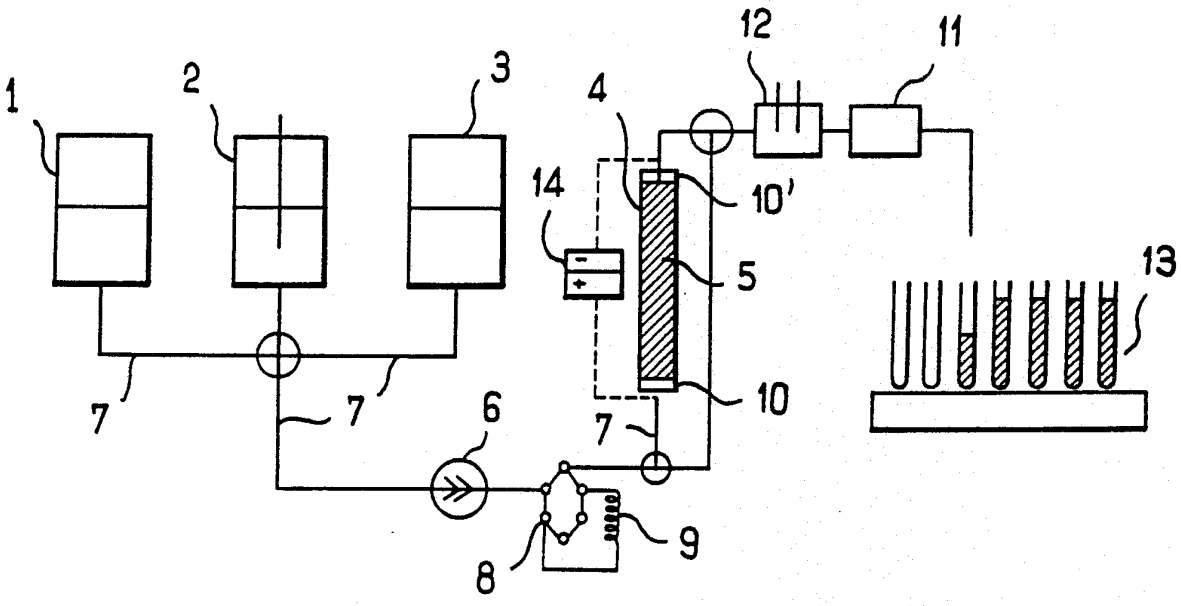
8/ Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le milieu aqueux utilisé lors de la deuxième étape contient simultanément un agent tensio-actif anionique et un polymère de masse moléculaire supérieure à 500.000 daltons.

9/ Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la teneur en agent tensio-actif est comprise entre 10^{-5} et 10^{-1} M/l et la teneur en polymère comprise entre 10 et 5000 ppm.

10/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que lors de la première étape de conditionnement on balaye le milieu poreux par un volume de solution aqueuse représentant moins de 30% du volume poreux total à traiter.

11/ Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que la quantité de milieu aqueux injectée au cours de la deuxième étape représente de 2 à 10% du volume poreux total à traiter.

12/ Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que la teneur du milieu aqueux en bactéries est comprise entre 10^5 et 10^{10} bactéries par ml.


1
2
3
4
5
6
7
7
7
7
8
9
10
10'
11
12
13
14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR90/00802

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

IPC[5]: E21B 43/25, 33/138

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
IPC[5]	E21B, C12N

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
A	US, A, 3763934 (A.W. COULTER) 9 October 1973 see claims 1,2; column 5, line 41 - column 6, line 30 (cited in the application)	1,3-9
A	EP, A, 0102269 (RHONE POULENC) 7 March 1984 see claims 1,12,13	1,3-9
A	EP, A, 0073612 (PFIZER INC.) 9 March 1983 see claims 1-6 (cited in the application)	1,2,12
A	US, A, 3598181 (E.H. WEGNER) 10 August 1971 see claims 1-6; examples 1,2; column 3, line 51 - column 5, line 32 (cited in the application)	1,2,12
A	US, A, 3650326 (D.D. HITZMAN) 21 March 1972 see claims 1-11; column 2, line 38 - column 3 (cited in the application)	1,2,12
A	EP, A, 0095365 (EXXON) 30 November 1983 see claims 1-4	1

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
7 January 1991 (07.01.91)	18 February 1991 (18.02.91)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
European Patent Office	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9000802

SA 41919

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 13/02/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3763934	09-10-73	None	
EP-A- 0102269	07-03-84	FR-A,B 2531093	03-02-84
		CA-A- 1213685	04-11-86
		SU-A- 1382403	15-03-88
		US-A- 4525515	25-06-85
EP-A- 0073612	09-03-83	US-A- 4406798	27-09-83
		AU-B- 533783	08-12-83
		AU-A- 8752282	31-03-83
		CA-A- 1183341	05-03-85
		JP-A,B,C58041186	10-03-83
US-A- 3598181	10-08-71	None	
US-A- 3650326	21-03-72	None	
EP-A- 0095365	30-11-83	US-A- 4445576	01-05-84
		CA-A- 1205005	27-05-86

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 90/00802

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) [7]

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB[5]: E 21 B 43/25, 33/138

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée [8]

Système de classification	Symboles de classification
CIB[5]	E 21 B, C 12 N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté [9]

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS [10]

Catégorie *	Identification des documents cités,[11] avec indication, si nécessaire, des passages pertinents [12]	N° des revendications visées [13]
A	US, A, 3763934 (A.W. COULTER) 9 octobre 1973 voir revendications 1,2; colonne 5, ligne 41 - colonne 6, ligne 30 (cité dans la demande)	1,3-9
A	EP, A, 0102269 (RHONE POULENC) 7 mars 1984 voir revendications 1,12,13	1,3-9
A	EP, A, 0073612 (PFIZER INC.) 9 mars 1983 voir revendications 1-6 (cité dans la demande)	1,2,12
A	US, A, 3598181 (E.H. WEGNER) 10 août 1971	1,2,12

./.

* Catégories spéciales de documents cités: [11]

« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

« & » document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
7 janvier 1991	18 FEB 1991
Administration chargée de la recherche internationale	**Signature du fonctionnaire autorisé**
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	MISS I. TAZELAAR

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS (SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUÉS SUR LA DEUXIÈME FEUILLE)

Catégorie *	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, des passages pertinents	N° des revendications visées
	voir revendications 1-6; exemples 1,2; colonne 3, ligne 51 - colonne 5, ligne 32 (cité dans la demande) --	
A	US, A, 3650326 (D.D. HITZMAN) 21 mars 1972 voir revendications 1-11; colonne 2, ligne 38 - colonne 3 (cité dans la demande) --	1,2,12
A	EP, A, 0095365 (EXXON) 30 novembre 1983 voir revendications 1-4 --------	1

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9000802
SA 41919

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13/02/91
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US-A- 3763934	09-10-73	Aucun		
EP-A- 0102269	07-03-84	FR-A,B	2531093	03-02-84
		CA-A-	1213685	04-11-86
		SU-A-	1382403	15-03-88
		US-A-	4525515	25-06-85
EP-A- 0073612	09-03-83	US-A-	4406798	27-09-83
		AU-B-	533783	08-12-83
		AU-A-	8752282	31-03-83
		CA-A-	1183341	05-03-85
		JP-A,B,C	58041186	10-03-83
US-A- 3598181	10-08-71	Aucun		
US-A- 3650326	21-03-72	Aucun		
EP-A- 0095365	30-11-83	US-A-	4445576	01-05-84
		CA-A-	1205005	27-05-86

EPO FORM P0472