

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 470 136

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 24978

(54) Biopolymère sulfate, son procédé de préparation et son utilisation pour la récupération du pétrole.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 08 B 37/00; E 21 B 43/20, 43/22.

(22) Date de dépôt..... 25 novembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 26 novembre 1979, n° 097,117.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 22 du 29-5-1981.

(71) Déposant : Société dite : TEXACO DEVELOPMENT CORP., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Timothy Neil Tyler.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Société de Protection des Inventions,
25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention concerne un nouveau produit chimique, plus précisément un biopolymère sulfaté, un procédé de préparation du biopolymère sulfaté à partir de biopolymères classiques et un nouveau procédé
5 pour augmenter la récupération du pétrole utilisant le biopolymère dans un fluide aqueux.

Les biopolymères du type polysaccharide sont bien connus et très utilisés comme agents d'épaississement de l'eau dans divers procédés industriels. Un
10 procédé particulièrement bien connu fait appel à ces biopolymères comme agents épaississants dans un fluide d'entraînement utilisé dans un procédé d'augmentation de la récupération du pétrole.

Il est bien connu que la récupération primaire du pétrole à partir de ses dépôts souterrains ne permet de récupérer
15 qu'un faible pourcentage, jusqu'à 35% environ, du pétrole initialement présent dans la formation. L'injection d'eau améliore la quantité totale de pétrole récupérée, mais laisse encore de grandes quantités de pétrole dans la formation. Il est bien connu que l'injection d'eau ne
20 permet pas de récupérer des quantités de pétrole plus importantes pour diverses raisons, dont l'une est la mauvaise efficacité du déplacement lorsque l'injection d'eau est appliquée à une formation de pétrole souterraine. Comme la viscosité de l'eau est nettement inférieure à celle du pétrole présent dans la formation,
25 l'injection d'eau dans un puits et la production de fluides à partir d'un puits à une certaine distance, bien qu'elle balaye une partie suffisante du réservoir en réalisant le déplacement d'une certaine quantité de
30 pétrole de ce réservoir, contourne toujours de grandes quantités de pétrole en raison de la tendance de l'eau à suivre un chemin plus ou moins direct entre les puits. Il est également connu que l'addition à l'eau d'injection

de polymères hydrophiles en quantités capables d'augmenter la viscosité, conduisant à un rapport de mobilité plus favorable, réalise une augmentation du volume du réservoir balayé par le fluide injecté, et par suite une
5 augmentation de la quantité de pétrole déplacée par le fluide injecté. Parmi les substances qui ont été utilisées dans ce but dans des installations industrielles et qui ont été décrites dans des publications de l'art antérieur, on citera des polyacrylamides, des
10 polyacrylamides partiellement hydrolysés, des copolymères de l'acide acrylique et de l'acrylamide et des biopolymères polysaccharidiques. Des procédés d'augmentation de la récupération du pétrole, utilisant ces fluides aqueux visqueux soit seuls, soit après l'injection
15 de liquides tensio-actifs, sont bien connus dans la technique.

Les biopolymères sont préférés pour l'injection visqueuse dans certaines conditions, car ils sont connus pour être capables de produire des viscosités de fluides
20 relativement élevées à de faibles concentrations, pour être résistants à la dégradation par cisaillement et pour conserver leur viscosité en présence des fortes salinités telles que celles qui sont fréquemment rencontrées dans les formations pétrolières souterraines.
25 Il est également connu qu'en ce qui concerne l'utilisation de fluides visqueux associée à une injection d'agent tensio-actif, les biopolymères sont parfois plus compatibles avec les solutions d'agents tensio-actifs que ne le sont certains des autres polymères hydrophiles
30 utilisés à cet effet.

Lorsqu'on injecte un fluide quelconque dans un puits d'injection et que l'on recueille des fluides dans un puits de production à une certaine distance, il est connu que les fluides suivent une série de chemins
35 parfois désignés sous le nom de "tubes d'écoulement",

comprenant le chemin le plus court qui est une ligne pratiquement droite entre l'injecteur et le producteur, et une série de chemins courbes dont les longueurs augmentent au fur et à mesure que ces chemins s'écartent

5 davantage de la ligne droite. Le débit des fluides dans les chemins les plus éloignés diminue notablement lorsque la distance au chemin en ligne droite augmente, et il est connu que dans une situation typique se rencontrant dans les activités de récupération du pétrole,

10 les débits de fluide peuvent être 4 ou 5 fois plus faibles dans les chemins d'écoulement situés le plus à l'extérieur que dans le chemin d'écoulement central. Plus le débit du fluide est faible, plus son taux de cisaillement est important. De nombreux fluides à faible

15 concentration contenant des polymères hydrophiles présentent une réduction de la viscosité par cisaillement, c'est-à-dire que la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Ceci ne doit pas être confondu avec la dégradation par cisaillement, qui est une al-

20 tération permanente de la structure moléculaire du polymère lorsque le fluide est soumis à des taux de cisaillement très élevés. Par "réduction de la viscosité par cisaillement", on entend simplement que le fluide se déplaçant suivant les chemins d'écoulement les plus

25 longs, et par conséquent se déplaçant à la vitesse la plus faible, présentera aussi une viscosité plus élevée que le fluide se trouvant dans les chemins les plus centraux, aux débits plus élevés. Cette variation de la viscosité du fluide entre le chemin d'écoulement

30 central et les chemins d'écoulement plus éloignés, a un effet nuisible notable sur l'efficacité du balayage.

Outre les phénomènes décrits ci-dessus, de nombreuses formations de pétrole sont constituées de plusieurs couches présentant des perméabilités très

35 différentes, de sorte que même les chemins d'écoulement

centraux entre l'injecteur et le producteur constituent une multiplicité de chemins d'écoulement lorsqu'on les considère dans un plan vertical à travers l'injecteur et le producteur, et les débits plus importants rencontrés dans les couches de perméabilité élevée sont cause de taux de cisaillement supérieurs, ce qui réduit la viscosité du polymère hydrophile. Ainsi, des fluides s'écoulant même dans les chemins d'écoulement centraux entre l'injecteur et le producteur, qui sont dans les couches ayant les perméabilités les plus faibles d'une formation hétérogène, présentent une viscosité plus élevée que les fluides présents dans les couches de perméabilité élevée, où la vitesse est plus élevée.

Les "conformations" verticale et horizontale de fluides visqueux s'écoulant à travers des formations perméables dans les situations décrites ci-dessus, seront améliorées toutes deux si, lorsque le taux de cisaillement d'un fluide contenant un polymère hydrophile augmente, la perte de viscosité diminue.

Compte tenu de la discussion qui précède, on constate que le besoin se fait fortement sentir d'un polymère amélioré moins sensible à la réduction de viscosité par cisaillement que les polymères existant actuellement dans le commerce.

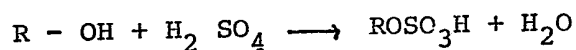
L'invention décrit un nouveau produit chimique qui est un biopolymère polysaccharidique sulfaté. Elle décrit aussi un procédé de synthèse du biopolymère polysaccharidique sulfaté consistant à faire réagir un biopolymère polysaccharidique avec un réactif de sulfonation tel que l'acide sulfurique, en présence d'un alcool aliphatique, tel que le 1-propanol, à une température comprise entre 2 et 24°C. Lorsqu'il est dissous dans l'eau, le biopolymère sulfaté produit un fluide aqueux qui présente une réduction de la viscosité par cisaillement ou une interdépendance entre le taux de cisaillement et la viscosité nettement plus faibles.

que le biopolymère initial, ce qui est une propriété particulièrement avantageuse pour un fluide aqueux utilisé dans des opérations pour l'amélioration de la récupération du pétrole.

5 La figure représente graphiquement la variation de la viscosité avec le taux de cisaillement pour deux fluides aqueux contenant des biopolymères polysaccharidiques classiques, et un fluide contenant le nouveau biopolymère polysaccharidique sulfaté de
10 l'invention ; elle montre bien l'amélioration importante des caractéristiques de réduction de la viscosité par cisaillement d'un fluide aqueux contenant le biopolymère polysaccharidique sulfaté.

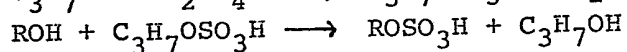
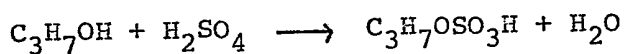
 Le terme "biopolymères" se rapporte à des
15 molécules polymères naturelles de masse moléculaire élevée telles que des protéines, des acides nucléiques et des polysaccharides. Le même terme peut aussi être utilisé pour décrire des biopolymères synthétiques préparés à partir de biopolymères naturels. Sur ces
20 trois classes principales de biopolymères, la présente invention ne concerne que des polysaccharides et plus particulièrement, dans le groupe plus vaste des biopolymères polysaccharidiques, les gommés naturelles. Une gomme naturelle typique est la gomme Xanthane,
25 qui est un biopolymère polysaccharidique utilisable pour préparer le biopolymère sulfaté de l'invention.

 La gomme Xanthane contient un grand nombre de groupes hydroxyle, et d'autres groupes fonctionnels réactifs permettant une réaction chimique. Les groupes
30 hydroxyle, en particulier, participent à la réaction de sulfonation utilisée pour préparer le nouveau composé chimique de l'invention. La sulfonation d'un hydroxyle fixé à l'une des structures cycliques présentes dans la gomme désignée par ROH, peut s'écrire
35 sous forme simplifiée :



Le composé peut évidemment être neutralisé par des réactifs appropriés tels que l'hydroxyde de sodium pour former le sel de sodium, $ROSO_3Na$. Ceci est une explication simplifiée de la réaction de sulfonation nécessaire pour former le biopolymère conformément au procédé de l'invention.

Les polysaccharides sont sensibles à la dégradation au contact d'acides minéraux. La réaction doit donc être modérée pour s'assurer que les conditions de réaction réduisent au minimum la dégradation du biopolymère tout en laissant la réaction de sulfonation s'effectuer sans entrave. La dégradation du biopolymère est évitée en effectuant la réaction de sulfonation en présence d'un alcool aliphatique, en particulier d'un alcool aliphatique en C_3 ou davantage, et de préférence en C_3 à C_8 , comme le 1-isopropanol. La température doit être maintenue dans l'intervalle de 0 à 25°C et de préférence de 0 à 10°C. La réaction de sulfonation met ensuite en jeu un échange de sulfates entre le sulfate acide et le polysaccharide, suivant les équations :



Le produit est ensuite neutralisé avec un agent alcalin approprié tel que l'hydroxyde de sodium pour former le sulfate de sodium. Il ne se produit qu'une très faible dégradation lorsqu'on prépare le polymère sulfaté par ce procédé. La concentration de l'alcool dans le mélange réactionnel doit être comprise entre 5 et 60, de préférence entre 40 et 50 pour cent en volume par rapport au volume total du mélange réactionnel. La concentration de l'acide sulfurique ou de l'autre réactif de sulfonation dans le mélange réactionnel doit être de 1 à 20 et de préférence de 5 à 10% en poids.

On a préparé un échantillon de biopolymère sulfaté conformément au procédé décrit ci-dessus en utilisant le produit connu sous le nom commercial de Kelzan, la sulfonation étant effectuée en faisant réagir 2g de Kelzan avec 9g d'acide sulfurique en présence de 45 ml de 1 propanol et d'eau à 20°C environ. On filtre le produit de la réaction, on le sèche et on formule un fluide aqueux contenant 500 à 750 parties par million (ppm) du biopolymère sulfaté. On mesure la viscosité dans l'intervalle de taux de cisaillement de 0,3 à 70 sec.⁻¹. La figure annexée montre qu'alors que la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente, le taux de diminution est significativement inférieur à celui mesuré dans des conditions similaires pour le Kelzan non sulfaté, comme le montrent les courbes 2 et 3, correspondant à 500 ppm de Kelzan (courbe 2) et 750 ppm de Kelzan (courbe 3). Ceci signifie que pour de très faibles taux de cisaillement, inférieur à 2 sec.⁻¹, la viscosité du Kelzan sulfaté est inférieure à celle du Kelzan non sulfaté. Pour des taux de cisaillement plus élevés, aux environs de 10 sec.⁻¹, le taux de cisaillement du Kelzan sulfaté reste nettement plus élevé que celui du Kelzan non sulfaté.

Les résultats ci-dessus montrent clairement l'amélioration surprenante de la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un fluide aqueux contenant environ 500 ppm de Kelzan sulfaté par comparaison avec le réactif non sulfaté.

Lorsqu'on utilise le biopolymère modifié décrit ci-dessus dans un procédé de récupération du pétrole, la concentration du biopolymère sulfaté utilisé est à peu près la même que celle normalement utilisée, c'est-à-dire qu'elle serait comprise entre 100 et 2000, et de préférence entre 500 et 1000 ppm. La viscosité que présente effectivement le fluide dans des conditions

- de cisaillement dans les divers canaux d'écoulement est beaucoup plus uniforme, ce qui améliore à la fois la "conformation" horizontale et la "conformation" verticale du procédé par rapport à un autre procédé
- 5 d'augmentation de la récupération de pétrole par ailleurs identique, utilisant un biopolymère classique (non sulfaté) tel que le Kelzan.

REVENDECATIONS

1. Procédé de synthèse d'un biopolymère sulfaté, caractérisé en ce qu'on fait réagir un biopolymère polysaccharidique en solution aqueuse avec un agent de sulfonation en présence d'un alcool aliphatique ayant au moins 3
5 atomes de carbone, à une température de 0 à 25°C.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcool aliphatique est un alcool en C₃ à C₈.
3. Procédé suivant l'une quelconque des reven-
10 dications 1 ou 2, caractérisé en ce que la température est de 0 à 10°C.
4. Procédé suivant l'une quelconque des reven-
dications 1 à 3, caractérisé en ce que la concentration de l'alcool dans le mélange réactionnel est de 5 à 60%
15 en volume.
5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la concentration de l'alcool dans le mélange réactionnel est de 40 à 50% en volume.
6. Procédé suivant l'une quelconque des reven-
20 dications 1 à 5, caractérisé en ce que le réactif de sulfonation est l'acide sulfurique.
7. Procédé suivant l'une quelconque des reven-
dications 1 à 6, caractérisé en ce que le biopolymère est la gomme Xanthane.
- 25 8. Fluide aqueux pouvant être injecté dans une formation pétrolifère souterraine pour déplacer le pétrole de la formation, caractérisé en ce qu'il comprend de l'eau dans laquelle sont dispersées 100 à 2000 parties par million d'un biopolymère sulfaté.
- 30 9. Fluide aqueux suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le biopolymère sulfaté est le produit obtenu par le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 7.

10. Utilisation du fluide aqueux suivant
l'une quelconque des revendications 8 et 9, comme fluide
d'injection dans la récupération du pétrole à partir
d'une formation souterraine contenant du pétrole.

1/1

