

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication : 2 968 703

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 10 60317

51 Int Cl⁸ : E 21 B 43/22 (2012.01), C 09 K 8/588, C 08 L 33/26

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 09.12.10.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.06.12 Bulletin 12/24.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : SNF SAS Société par actions simpli-
fiée — FR.

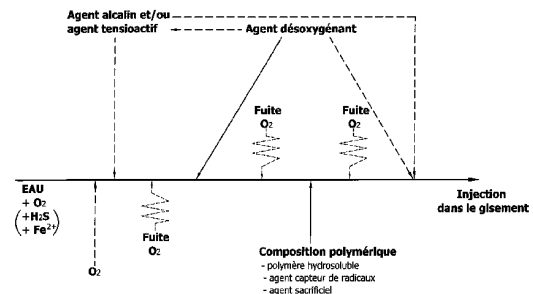
72 Inventeur(s) : FAVERO CEDRICK.

73 Titulaire(s) : SNF SAS Société par actions simplifiée.

74 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

54 PROCÉDE AMELIORE DE RECUPERATION ASSISTEE DU PETROLE.

57 La présente invention concerne un procédé de récupération assistée du pétrole dans un gisement grâce à l'introduction dans le gisement d'une solution aqueuse d'un polymère hydrosoluble caractérisé en ce que ladite solution aqueuse est préparée par dissolution d'une composition à base de polymère contenant au moins un polymère hydrosoluble, au moins un agent capteur de radicaux, et au moins un agent sacrificiel, dans une solution aqueuse, qui est soumise, préalablement à l'introduction de la composition à base de polymère, à une étape de traitement avec au moins un agent désoxygénant.



FR 2 968 703 - A1



La présente invention concerne le domaine technique de la récupération assistée du pétrole dans un gisement. Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé amélioré de récupération assistée du pétrole grâce à l'introduction dans le gisement d'une solution aqueuse d'un polymère hydrosoluble mettant en œuvre une séquence particulière pour la
5 préparation de la solution aqueuse de polymère hydrosoluble utilisée. Notamment, le procédé selon l'invention comprend une désoxygénation chimique de l'eau servant à dissoudre une composition optimisée à base d'un ou de plusieurs polymère(s) hydrophile(s), afin de supprimer les effets
10 dégradant de l'oxygène sur ce(s) polymère(s) et ainsi améliorer les performances de balayage du réservoir de pétrole.

La récupération du pétrole brut contenu dans les gisements s'effectue de manière générale en plusieurs temps :

La production résulte d'abord de l'énergie naturelle des fluides et de la
15 roche qui se décompriment. A l'issue de cette phase de déplétion, la quantité d'huile récupérée en surface représente en moyenne quelque 5 à 15 % de la réserve initiale. Il est donc nécessaire dans un deuxième temps d'employer des techniques visant à accroître le rendement de récupération en maintenant la pression du champ.

20 La méthode la plus fréquemment mise en œuvre consiste à injecter de l'eau dans le gisement par le biais de puits injecteurs dédiés à cette fin. On parle alors de récupération secondaire. Cette deuxième phase s'arrête lorsque la teneur en eau dans le mélange produit par les puits producteurs est trop importante. Le gain, ici, en termes de taux de récupération
25 additionnel est de l'ordre de 10- 20%.

Les autres techniques utilisables sont regroupées sous le nom de récupération assistée du pétrole (RAP ou EOR). Leur but est de récupérer entre 10 et 35% d'huile additionnelle. Sous le terme de récupération assistée du pétrole sont connues diverses techniques thermiques, ou non telles que
30 les techniques dites électriques, miscible, vapeur, ou encore chimiques de récupération améliorée du pétrole restant en place (cf. Oil & gas science and technology – revue IFP, vol 63 (2008) n°1, pp 9-19). Par pétrole, il faut

entendre tout type d'huile, à savoir huile légère comme huile lourde, voire bitumineuse.

L'invention s'attache plus précisément à la récupération assistée du pétrole par voie chimique impliquant au minimum l'injection de polymères hydrosolubles sous forme de solution diluée.

L'efficacité du balayage par injection d'eau est généralement améliorée par l'addition de polymères hydrosolubles. Les bénéfices attendus et prouvés de l'utilisation de polymères - au travers de la « viscosification » des eaux injectées - sont l'amélioration du balayage et du contrôle de la mobilité dans le champ, afin de récupérer l'huile rapidement et efficacement. Ces polymères vont augmenter la viscosité de l'eau.

Il est connu de l'homme du métier que les polymères hydrosolubles synthétiques et, en particulier ceux à base d'acrylamide, sont des polymères très avantageux pour augmenter la viscosité des solutions aqueuses et sont de fait, majoritairement utilisés en récupération assistée du pétrole.

Il existe différents procédés de récupération assistée du pétrole. On peut citer le procédé dit « surfactant – polymère » ou SP ou encore « alcalin – surfactant – polymère » ou ASP, dans lesquels une quantité d'agent tensioactif est présente dans la solution aqueuse éventuellement alcaline de polymère hydrosoluble qui est injectée dans le puits. Ces agents tensioactifs permettent d'abaisser la tension superficielle entre le pétrole de la formation souterraine et la solution injectée. L'agent alcalin, quant à lui, réagit avec les composés présents dans le pétrole brut, pour former *in situ* des tensioactifs supplémentaires qui participent à l'émulsification du pétrole.

L'injection de la solution visqueuse est, dans tous les cas, continue. Au bout d'un certain temps, allant de plusieurs semaines à plusieurs mois, le polymère, l'eau et le pétrole ressortent du réservoir par le puits producteur où le pétrole est alors isolé. De grandes quantités d'eau sont coproduites et il est également connu d'épurer l'eau du pétrole récupéré et de la recycler pour des raisons économiques et environnementales évidentes, mais aussi parfois de disponibilités réduites en eau. Le plus souvent la solution de polymère injectée est directement préparée sur site, à proximité du gisement de

pétrole dans laquelle elle va être utilisée. L'eau recyclée, mais aussi l'eau de mer, de rivière, de barrage ou d'aquifère directement disponible sur le site va directement être utilisée. Elle doit être compatible avec le polymère. Cette eau doit donc être conditionnée pour la dissolution du polymère, car l'eau
5 initiale contient, le plus souvent de l'oxygène, du sulfure d'hydrogène et divers autres gaz, du fer et divers autres métaux qui sont néfastes pour la stabilité du polymère.

En effet, de manière connue dans l'art antérieur, la dégradation chimique des polymères est due principalement à la formation de radicaux
10 libres qui vont réagir avec la chaîne principale du polymère et engendrer une chute de la masse molaire. Il en résulte une chute de viscosité de la solution à base de polymère.

La présence d'oxygène est le facteur le plus néfaste quant à la dégradation du polymère. Cette réaction de dégradation des polymères par
15 l'oxygène est amplifiée par la présence de métaux tels que le fer, mais aussi le cuivre, le nickel, ou par la présence de sulfure d'hydrogène.

Il est connu dans l'art antérieur d'utiliser des agents désoxygénant (sulfite, bisulfite, dithionite, hydrazine,...), on parle alors de désoxygénation chimique. Il existe également des procédés de désoxygénation non
20 chimiques à base de gaz inertes. Le gaz déplace l'oxygène présent dans la solution, soit par bullage, soit par des cycles de rééquilibrage de la pression par ce gaz. Ces procédés sont souvent coûteux et ne sont pas utilisés dans le cadre de l'invention.

Dans des concentrations inférieures à 50 ppb d'oxygène dissout, la
25 dégradation du polymère est faible et acceptable. Dans ce cas, une quantité relativement faible d'agent désoxygénant, telle qu'envisagée par la demanderesse dans sa demande de brevet FR2945542, est suffisante pour neutraliser l'oxygène.

Par contre, pour des concentrations supérieures à 50 ppb d'oxygène, la
30 dégradation du polymère est importante et diminue de facto les performances de la solution à base de polymère, lors du balayage du puits

de pétrole. Il est alors nécessaire d'ajouter des quantités plus importantes d'agents désoxygénants.

Il convient également de souligner que les sources de contamination de l'eau par de l'oxygène (O_2) dissout sont nombreuses. Il y a des sources dites « maîtrisables » car elles sont soit d'origine volontaire, soit d'origine identifiée, et des sources dites « non maîtrisables » car non constantes.

Les sources « maîtrisables » d' O_2 sont, par exemple :

- la présence initiale d'oxygène dans l'eau (source non volontaire) ;
- l'oxygénation ou l'épuration (filtration, précipitation.....) volontaire de l'eau pour éliminer les gaz, métaux et impuretés contenus dans l'eau ;
- l'oxygène contenu dans les solutions aqueuses ajoutées dans le circuit, comme par exemple les solutions d'alcalins ou les compositions à base de tensioactifs, co-tensioactifs, solvants et/ou co-solvant.

Les sources « non maîtrisables » d'oxygène sont, par exemple :

- les fuites d'oxygène dans le circuit ;
- les fuites d'oxygène au niveau de l'unité de dissolution du polymère ;
- l'oxygène présent dans les particules ou grains de carbonate et/ou de polymère par exemple, ajoutés dans le circuit, qualifié d'oxygène occlus.

Dans un procédé de récupération assistée du pétrole qui implique l'utilisation d'une solution visqueuse de polymère(s) hydrosoluble(s), il est régulièrement exercé un contrôle à la fois de l'oxygène présent dans l'eau servant à la dissolution des différents produits chimiques, mais aussi du potentiel red/ox de l'eau désoxygénée. Cependant, ce type de contrôle ayant lieu sur équipement de surface, et la réaction de réduction de l'oxygène par les agents désoxygénant n'étant pas instantanée, il n'est pas permis de savoir avec certitude s'il n'y a pas de fuite d'oxygène, entre la mesure du taux d'oxygène ou du potentiel red/ox, et l'injection dans le puits. De ce fait, un excès d'agent désoxygénant est généralement ajouté pour se prémunir de ces fuites et de ces pollutions éventuelles.

Cependant, il est connu de l'homme de l'art qu'un large excès d'agent désoxygénant mène aussi à une dégradation du polymère. En effet, une réintroduction d'oxygène, dans un système comprenant un polymère en

solution avec un excès d'agent désoxygénant est extrêmement néfaste pour le polymère. En effet, il se crée une réaction d'oxydoréduction entre l'O₂ et l'agent désoxygénant donnant des radicaux qui dégradent alors la chaîne polymérique, ce phénomène étant accentué en présence d'ions Fe²⁺. La
5 dégradation du polymère peut alors être très rapide et les performances de balayage du puits de pétrole s'en trouvent drastiquement affectées. Or, les risques de réintroduction d'oxygène sont importants, compte tenu des différentes sources de contamination en oxygène précédemment rappelées.

Il est donc généralement recommandé d'avoir un dosage précis et
10 maîtrisé en agent désoxygénant, afin d'avoir un léger excès stœchiométrique de l'ordre de 10 à 20%, de cet agent dans le milieu.

Par ailleurs, dans l'art antérieur, il a été envisagé d'utiliser différents additifs stabilisants. Parmi eux, la demanderesse s'est plus précisément intéressée à la mise en œuvre d'agents capteurs de radicaux et d'agents
15 sacrificiels. Des formulations contenant de l'eau, un polymère hydrosoluble, un agent désoxygénant, un agent capteurs de radicaux et un agent sacrificiel ont déjà été décrites dans l'art antérieur. On peut notamment citer les documents suivants :

- le brevet US 4,925,578 décrit une composition aqueuse de pH
20 supérieur à 10 contenant un polymère d'acrylamide, un agent désoxygénant, un agent capteurs de radicaux et un alcool utilisable en récupération assisté du pétrole. Les composés sont ajoutés dans une saumure alcaline, le tout est mélangé et utilisé. L'ajout d'agent désoxygénant s'effectue en même temps que les autres composés. L'utilisation de cette composition dans le domaine
25 de la récupération assisté du pétrole est décrite dans le brevet US 4,795,575.

- le brevet US 4 317 758 concerne, quant à lui, une solution aqueuse contenant un polymère d'acrylamide, un couple oxydant / réducteur et un agent stabilisant soufré. Il est également envisagé d'utiliser des composés hydrosulfite de sodium comme agent désoxygénant, thiourée comme agent
30 capteurs de radicaux et mercaptoéthanol, mais aucune séquence d'introduction n'est présentée comme avantageuse. Deux séquences d'introduction différentes sont néanmoins envisagées : une dans laquelle le

polymère et les additifs sont ajoutés séparément, et une autre dans laquelle tous les additifs sont uniformément mélangés avec le polymère avant que la composition ne soit utilisée.

- Sorbie dans son ouvrage intitulé « Polymer Improved Oil Recovery »
5 2000, Blackie and Son Ltd (Glasgow and London) pages 90-104 décrit un système de protection des biopolymères contenant de la thiourée, de l'isopropanol et du sulfite de sodium. Une séquence préférentielle d'introduction en solution aqueuse dans laquelle l'agent désoxygénant, puis les agents capteurs de radicaux, et enfin le polymère sont successivement
10 additionnés, est proposée.

- Wellington dans le SPE 9296 propose de stabiliser des bio polymères grâce à l'ajout d'agent désoxygénant avant que le polymère ne soit ajouté et d'agent capteur de radicaux pour protéger le polymère contre d'éventuels radicaux libres qui pourraient se former lors d'une contamination accidentelle
15 à l'oxygène. Deux séquences particulières sont envisagées : une première dans laquelle le polymère est ajouté dans un mélange d'eau, d'agent désoxygénant et d'agent capteur de radicaux, et une deuxième séquence dans laquelle le polymère est ajouté dans une solution aqueuse contenant un excès d'agent désoxygénant, puis cette solution est diluée dans une solution
20 aqueuse contenant un agent capteur de radicaux et un agent sacrificiel. Wellington décrit également l'effet synergique lié à l'association de la thiourée (agent capteur de radicaux) et de l'IPA (l'agent sacrificiel).

- Shupe dans le SPE 9299 décrit comment stabiliser les polyacrylamides en testant les effets de différents additifs, sans pour autant tester des combinaisons complexes et sans donner de séquence d'introduction.
25

Néanmoins, la demanderesse a mis en évidence que les différents procédés de préparation de composition aqueuse de polymère(s) hydrosolubles(s) décrits dans les documents ci-dessus commentés ne permettent pas une protection optimale des polymères hydrosolubles utilisés
30 sur des champs de pétrole. Il subsiste donc un besoin pour une solution permettant d'obtenir la protection maximale des polymères, sachant que le

nombre de séquences combinant l'addition de polymère et d'additifs stabilisants envisagés dans l'art antérieur peut se comptabiliser en milliers.

Dans ce contexte, un des objectifs de l'invention est de palier aux problèmes dus aux différentes sources d'oxygène maitrisables et non maitrisables et de fournir un nouveau procédé de récupération assistée du pétrole dans un gisement grâce à l'introduction dans le gisement d'une solution aqueuse d'au moins un polymère hydrosoluble utilisant un procédé spécifique pour la préparation de la composition aqueuse du ou des polymère(s) hydrosolubles(s) introduite qui permette une protection optimale des polymères hydrosolubles utilisés sur des champs de pétrole. La présente invention a pour objet un procédé amélioré de récupération assistée du pétrole mettant en œuvre une désoxygénation chimique de l'eau servant à dissoudre le ou les polymère(s) hydrosoluble(s), afin, d'une part, de supprimer les effets dégradant de l'oxygène sur ce(s) polymère(s) et ainsi améliorer les performances de balayage du réservoir de pétrole et, d'autre part, de supprimer les méfaits que pourrait présenter la présence d'un agent désoxygénant en excès.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé de préparation d'une composition aqueuse de polymère(s) hydrosolubles(s) qui permette d'obtenir une viscosité maximale de la solution visqueuse ainsi préparée et injectée dans le puits de pétrole, et de maintenir un haut niveau de viscosité lors de la propagation de cette solution dans le réservoir. En effet, l'opération de balayage d'un réservoir de pétrole est d'autant plus efficace que la viscosité de la solution polymérique injectée reste stable durant sa propagation.

Pour atteindre ces objectifs, la présente invention concerne un procédé de récupération assistée du pétrole dans un gisement grâce à l'introduction dans le gisement d'une solution aqueuse d'au moins un polymère hydrosoluble caractérisé en ce que ladite solution aqueuse est préparée par dissolution d'une composition à base de polymère contenant au moins un polymère hydrosoluble, au moins un agent capteur de radicaux, et au moins un agent sacrificiel, dans une solution aqueuse, qui a été soumise,

préalablement à l'introduction de la composition à base de polymère, à un traitement avec au moins un agent désoxygénant.

Il a été découvert de manière surprenante et totalement inattendue que la séquence d'introduction ci-dessus permettait d'obtenir une stabilité
5 accrue du polymère dans le puits de pétrole. La mise en œuvre d'une composition contenant à la fois, au moins un polymère, au moins un agent capteur de radicaux et au moins un agent sacrificiel confère une protection optimum du polymère durant toutes les phases, de son introduction dans une solution aqueuse, en minimisant les risques de dégradation et de perte
10 en viscosité, durant l'injection, puis après l'introduction de la solution aqueuse contenant le polymère dans le gisement de pétrole, et ce même lorsque la solution aqueuse contient un large excès d'agent désoxygénant.

La description qui va suivre, en référence à la **Figure unique** va permettre de mieux comprendre l'invention. Cette **Figure unique** illustre
15 schématiquement un exemple de mise en œuvre de l'invention, les flèches représentées en pointillées étant optionnelles. Le procédé amélioré de récupération assistée du pétrole selon l'invention met en œuvre un traitement désoxygénant d'une solution aqueuse, contenant, notamment, au moins 50 ppb d'oxygène dissout, de manière à supprimer l'effet néfaste de
20 l'O₂ dissout sur le ou les polymères qui vont être mis en solution dans cette solution aqueuse traitée. Comme le montre la **Figure unique**, le procédé selon l'invention comprend les deux étapes essentielles successives suivantes :

- une étape de désoxygénation de la solution aqueuse par addition d'au
25 moins un agent désoxygénant, en excès stœchiométrique par rapport à l'oxygène dissout dans la solution aqueuse dans laquelle il est introduit ;

- puis, après l'étape de désoxygénation, une étape de dissolution avec la solution aqueuse d'une composition contenant au moins un polymère hydrosoluble, au moins un agent capteur de radicaux, et au moins un agent
30 sacrificiel.

Selon des variantes de mise en œuvre, qui peuvent éventuellement être combinées entre elles :

- avant l'addition d'agent désoxygénant, la solution aqueuse est soumise à une étape volontaire d'oxydation et/ou d'épuration, de manière à réduire la teneur en H_2S et/ou Fe^{2+} notamment,
- un agent alcalin et/ou une composition contenant au moins un agent tensioactif est introduit dans la solution aqueuse, avant ou après l'étape de traitement avec un agent désoxygénant, et avant, après ou parallèlement à l'étape de dissolution de la composition à base de polymère,
- la solution aqueuse est soumise à une étape de traitement supplémentaire avec au moins un agent désoxygénant, avant ou après l'introduction de la composition à base de polymère. Cette étape de traitement supplémentaire avec au moins un agent désoxygénant, peut notamment être réalisée juste avant l'injection de la composition aqueuse contenant le ou les polymères hydrosolubles dans le puits.

Selon la première variante, l'étape d'oxydation permettant de réduire la teneur en H_2S et/ou en Fe^{2+} peut s'effectuer par ajout, soit préférentiellement de dioxygène (O_2) soit d'un agent oxydant choisi, par exemple, parmi l'ozone, l'eau oxygénée, le persulfate, le perborate, l'hypochlorite d'alcalin ou d'alcalino-terreux, etc.... L'hypochlorite de sodium produit par électrolyse à partir de l'eau de production ou de la saumure pourra par exemple être utilisé.

L'invention trouve tout son intérêt, en particulier lorsqu'avant l'addition d'au moins un agent désoxygénant, la solution aqueuse contient au moins 50 ppb d'oxygène (correspondant à 50mg d' O_2 pour 1 tonne de solution aqueuse). La mesure du taux d'oxygène dissout peut se faire selon toute technique bien connue de l'homme de l'art, par exemple grâce à des sondes mesurant le taux d'oxygène dissout telles que commercialisées par Mettler Toledo. Cette méthode sera préférée à une autre méthode de mesure dite des réactifs colorimétriques qui consiste à ajouter une dose liquide de réactif, par exemple de la société Chemets, dans la solution à tester, et à évaluer la quantité d'oxygène dissout en fonction du changement de couleur observé.

Compte tenu des différents risques de fuite sur le circuit pouvant entraîner une introduction d'oxygène (dont certains sont schématiquement représentés sur la **Figure unique**), lors de l'étape de désoxygénation, l'agent désoxygénant est additionné en large excès par rapport à l'oxygène dissout dans la solution aqueuse, notamment avec un excès stœchiométrique d'au moins une fois la stœchiométrie (100 %). Cet excès peut aller jusqu'à 50 fois la stœchiométrie et variera, de préférence, entre 1 fois et 20 fois la stœchiométrie.

Le fait d'introduire l'agent désoxygénant préalablement à la dissolution de la composition en polymère contenant les additifs protecteurs, permet de considérablement limiter le risque de dégradation du polymère, en particulier pour le cas où, à la fois, de l'oxygène et d'autres contaminants seraient présents ou introduits dans la solution aqueuse tout au long des procédés de dissolution, d'injection et de propagation. En effet, la solution aqueuse avant l'étape de traitement avec un agent désoxygénant contient de l'eau dans laquelle est dissout de l'O₂, mais, souvent également, de l'H₂S et des ions Fe²⁺. La présence à la fois d'au moins un agent capteur de radicaux et d'au moins un agent sacrificiel directement dans la composition à base de polymère qui va être dissoute et injectée, permet d'une part de protéger le polymère avant son introduction dans la solution aqueuse, et d'autre part de lutter contre les attaques de radicaux libres qui pourraient être formés par réaction d'oxydoréduction entre l'agent désoxygénant et l'O₂ qui pourrait accidentellement, par la suite, contaminer la solution aqueuse, ce phénomène étant accentué en présence d'ions Fe²⁺. L'agent capteur de radicaux et l'agent sacrificiel agissent tous deux sur les radicaux, de préférence, avant qu'ils n'attaquent le polymère. Le premier (l'agent capteur de radicaux) capte rapidement une partie des radicaux formés et il se met alors en place une réaction d'équilibre chimique réversible dans lequel l'agent peut, en même temps, capter et re-produire des radicaux, la quantité des radicaux captés étant plus grande que la quantité de radicaux re-produite. Son mode d'action, même si non complet permet d'agir rapidement. Dans le cas où il reproduit des radicaux, alors l'agent devient à nouveau disponible

pour capter d'autres radicaux. Afin de compléter cette action, l'agent sacrificiel consomme les radicaux en les transformant en composés chimiques sans effet sur la chaîne polymérique. Par exemple, la fonction alcool d'un agent sacrificiel est transformée en fonction cétonique par consommation d'un radical. Ce mode d'action est dit ultime ou non réversible et complète avantageusement celui de l'agent capteur de radicaux.

De manière optionnelle, avant l'addition d'agent désoxygénant, la solution aqueuse qui contient de l'eau qui peut provenir de différentes sources : eau épurée, eau de mer, eau de rivière, eau de barrage, eau d'aquifère ou eau recyclé suite à une précédente utilisation dans la récupération assistée du pétrole, peut avoir subie une étape d'oxydation, et notamment d'oxygénation et/ou d'épuration de manière à réduire la teneur en autres gaz (notamment H₂S), en métaux (notamment des ions Fe²⁺) et/ou impuretés présents.

Comme illustré sur la **Figure unique**, il est possible, en plus de l'étape essentielle de traitement avec un agent désoxygénant dans le cadre de l'invention, que l'on nommera par la suite « étape de traitement principale » (et qui est symbolisée avec un trait plein sur la **Figure unique**), il est possible d'introduire, de manière supplémentaire, un agent désoxygénant, identique ou différent de celui utilisé dans l'étape de traitement dite « principale », à différents stades du procédé.

Selon une première variante de mise en œuvre, un agent alcalin et/ou une composition tensioactive contenant au moins un agent tensioactif et éventuellement un co-tensioactif et /ou un solvant et/ou un co-solvant, peu(ven)t être introduit(s) dans la solution aqueuse, avant l'étape de traitement principale avec un agent désoxygénant et avant l'étape de dissolution de la composition à base de polymère,. Le ou les agents alcalin et/ou tensioactif peuvent optionnellement être désoxygénés de manière chimique, à l'aide d'un agent désoxygénant. Dans ce dernier cas, une quantité d'agent désoxygénant sera donc ajoutée par rapport à l'étape de traitement principale prévu dans le cadre de l'invention. L'agent désoxygénant est, le plus souvent, additionné en excès par rapport à

l'oxygène dissout dans la solution aqueuse alcaline et/ou tensioactive, notamment avec un excès stœchiométrique d'au moins 25%. Si une étape de désoxygénation supplémentaire a également lieu, cette dernière sera, de préférence, réalisée avant l'introduction de l'agent alcalin et de l'agent
5 tensioactif.

Selon une seconde variante de mise en œuvre, un agent alcalin et/ou une composition tensioactive contenant au moins un agent tensioactif et éventuellement un co-tensioactif et /ou un solvant et/ou un co-solvant, peu(ven)t être introduit(s) dans la solution aqueuse, après l'étape de
10 traitement principale et après l'étape de dissolution de la composition à base de polymère, avec un agent désoxygénant. Les mêmes autres conditions que la première variante sont, de préférence, reprises dans ce cas (quantité d'agent désoxygénant et étape de traitement).

Selon une troisième variante de réalisation pouvant être combinée aux
15 précédentes, il est également possible d'introduire un agent désoxygénant, après le mélange de la composition à base de polymère avec la solution aqueuse ayant subi une première désoxygénation. Dans le cadre de l'invention, un excès d'agent désoxygénant n'est pas gênant. Notamment, on pourra ajouter, au plus, la même quantité d'agent désoxygénant que dans
20 l'étape principale. Une telle introduction d'agent désoxygénant pourra, par exemple, être réalisée juste avant l'injection de la composition aqueuse contenant le ou les polymères hydrosolubles dans le puits.

La dissolution de la composition à base de polymère dans la solution aqueuse ayant été préalablement soumise à une étape de désoxygénation,
25 peut se faire par tout moyen. Il est possible d'ajouter la composition à base de polymère sur une ligne de circulation de la solution aqueuse comprenant au moins un agent désoxygénant. Cette composition à base de polymère peut être sous forme liquide ou solide. Les formes préférées sont la poudre et l'émulsion inverse. Dans le cas où elle est sous forme de poudre, cette
30 dissolution peut se faire, notamment, au moyen d'une unité telle que décrite dans la demande de brevet WO 2008/107492, et commercialisée par la demanderesse sous la référence PSU « Polymer Slicing Unit ».

On pourra se référer à la demande de brevet WO ci-dessus pour plus de détails sur l'unité qui peut être mise en œuvre dans le cadre de l'invention pour l'incorporation de la composition à base de polymère au sein de la solution aqueuse. Cette unité fonctionne sous atmosphère inerte et permet
5 de diminuer les risques d'introduction d'oxygène dans cette étape de dissolution du polymère dans la solution aqueuse.

Dans le cadre de l'invention, la solution aqueuse finale contenant le ou les polymères souhaités est ensuite injectée dans un gisement de pétrole, selon toute technique connue de l'homme de l'art dans les procédés de
10 récupération assistée du pétrole également nommés « EOR ». Sa préparation est réalisée sur site, juste en amont de son injection dans le gisement. En général, tous les composants introduits dans la solution aqueuse (composition à base de polymère, mais également O₂, dans le cas d'un prétraitement pour éliminer Fe et H₂S notamment, agent alcalin, agent
15 tensioactif) sont, le plus souvent additionnés sur une ligne de circulation de la solution aqueuse comme illustré schématiquement sur la **Figure unique**. Les quantités additionnées seront déterminées, en fonction des quantités souhaitées qui seront notamment détaillées dans la suite de la description. Concernant la composition à base de polymère, celle-ci sera, de préférence
20 introduite de manière à obtenir une concentration en polymère hydrosoluble d'au plus 10 g/l, et préférentiellement d'au plus 5g/l de solution aqueuse dans laquelle il est injectée. Au final, de façon avantageuse, la solution aqueuse de polymère hydrosoluble obtenue qui va être injectée dans le gisement présente une viscosité optimale appartenant à la gamme allant de
25 2 à 200 cps (centipoises), (mesures de viscosité à 20°C avec un viscosimètre Brookfield avec un module UL ou S85).

Vont maintenant être détaillés dans un premier temps, les différents composés présents dans la composition à base de polymère, et dans un second temps ceux présents dans la solution aqueuse.

30 La composition à base de polymère se compose de deux parties, une partie dite active et une partie dite additive. La partie active est constituée exclusivement :

- du ou des polymère(s) hydrosoluble(s),
- du ou des agent(s) capteur(s) de radicaux,
- du ou des agent(s) sacrificiel(s).

La partie additive comprend tous les autres composants éventuellement
5 présents dans la composition, et notamment des agents dits « additifs »,
optionnels qui n'ont toutefois aucun rôle dans les performances du procédé
de la présente invention, parmi lesquels :

- de l'eau,
- des additifs, comme par exemple de l'huile, des tensioactifs
10 nécessaires pour former l'émulsion inverse, ou rendre
compatible les agents capteur de radicaux et sacrificiel et le
polymère entre eux.

Il convient de noter que la composition à base de polymère ne contient
pas d'agent désoxygénant.

15 La composition à base de polymère est constituée, en général, pour au
moins 30% en masse de partie active et peut comprendre de 0 à 70% en
masse de partie additive. Dans le cas où la composition à base de polymère
se présente sous la forme d'une poudre la partie active représentera la
majeure partie de la composition. Dans le cas d'une émulsion inverse, la
20 partie additive contenant de l'eau constituera une part importante. Le plus
souvent, la partie active comprend au moins 35% en masse de polymère
hydrosoluble, de 0,1 à 35% en masse d'agent capteur de radicaux et de 0,1
à 35% en masse d'agent sacrificiel, étant entendu que la somme des
proportions en polymère hydrosoluble, agent capteur de radicaux et agent
25 sacrificiel constituant ladite partie active est égale à 100%. De ce fait, la
composition à base de polymère comprend toujours au moins 10,5 % en
masse de polymère hydrosoluble.

Le procédé selon l'invention est adapté à tout type de polymères
hydrosolubles, connus pour avoir un rôle d'épaississants et/ou classiquement
30 utilisés dans les procédés de récupération du pétrole et particulièrement les
polymères hydrosolubles synthétiques.

En particulier, le ou les polymère(s) hydrosoluble(s) présent(s) dans la composition à base de polymère qui va être mélangée à l'eau désoxygénée peut, notamment, être tout type de polymères organiques anioniques solubles dans l'eau, y compris les (co)polymères amphotères.

5 Notamment, les polymères hydrosolubles décrits par la demanderesse dans la demande de brevet FR2945542, et notamment les polymères à base d'acrylamide, pourront être présents dans la solution aqueuse injectée. Le plus souvent, le ou les polymère(s) hydrosoluble(s) utilisé(s) présente(nt) un poids moléculaire supérieur ou égal à 1 million g/mol, notamment
10 appartenant à la gamme allant de 1 à 25 millions g/mol. On préférera des polymères à base d'acrylamide (représentant, de préférence, au moins 10% en moles) copolymérisé avec au choix l'acide acrylique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique ou la N-vinyl pyrrolidone. Selon un mode de réalisation particulier, le polymère utilisé présente une anionicité inférieure à
15 70% en moles.

Selon l'invention, le ou les polymères hydrosolubles utilisés ne nécessitent pas de développement de procédé de polymérisation particulier. Ils peuvent être obtenus par toutes les techniques de polymérisation bien
20 connues par l'homme de l'art (polymérisation en solution, polymérisation en suspension, polymérisation en gel incluant ou non une étape de co-hydrolyse ou de post-hydrolyse, polymérisation par précipitation, polymérisation en émulsion (aqueuse ou inverse) suivie ou non d'une étape de « spray drying » (séchage par atomisation ou sur tambour), polymérisation en suspension, polymérisation micellaire suivie ou non d'une étape de précipitation).

25 De part la sélection de monomères et des différents additifs de polymérisation, le polymère ou les polymères présents dans la composition peuvent présenter une structure linéaire, ramifiée, réticulée ou une architecture peigne (en anglais « comb polymer »), étoilée (en anglais « star polymer »).

30 La partie active de la composition à base de polymère pourra contenir, par exemple, au moins 35% en masse de polymère hydrosoluble, et de préférence au moins 50% en masse. La composition à base de polymère

pourra ainsi contenir au moins 10,5% et, de préférence au moins 15%, en masse de polymère.

Les autres agents actifs utilisés dans la composition à base de polymère, à savoir agents capteurs de radicaux et agents sacrificiels agissent, vis-à-vis du polymère hydrosoluble comme des agents stabilisants. Ces différents agents sont bien connus de l'homme de l'art et ont été classifiés selon les dénominations ci-dessus, en fonction de leur mode de fonctionnement précédemment détaillé.

Dans le cadre de l'invention, les agents capteurs de radicaux qui seront, le plus souvent, utilisés sont choisis parmi des composés soufrés, des amines encombrées stériquement, des composés aromatiques et des nitroxides. Ces composés ont la faculté de capter le radical qui n'est alors plus immédiatement disponible pour dégrader le polymère. Il existe de nombreux capteurs de radicaux développés pour la stabilisation des polymères. A titre d'exemple, on peut citer les composés suivants : thiourée, 2-mercaptobenzothiazole, dimédone, N,N'-diméthylthiourée, N,N'-diéthylthiourée, N,N'-diphénylthiourée, thiocyanate d'ammonium, tetraméthylthiuram disulfide, 2,2'-dithiobis(benzothiazole), diméthylidithiocarbamate de sodium, paraméthoxyphénol propyl, 3,4,5-trihydroxybenzoate, 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol, 2,5-di(tert-amyl)hydroquinone, 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-m-crésol), N-nitrosophénylhydroxylamine d'ammonium, butylhydroxyanisole, hydroxy-8-quinoléine, 4-hydroxy-2,2,6,6-tetraméthyl-pipéridinoxy, 5-hydroxy-1,4-naphtoquinone, (N-(1,3-diméthylbutyl)N' phényl-p-phénylènediamine, 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol, 2,5-di(tert-amyl)hydroquinone, 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-m-crésol), dicyandiamide, les dérivés de la guanidine, cyanamide, etc.

Cette liste ne peut être exhaustive de par le nombre de variations possibles sur ces chimies souvent complexes. Préférentiellement, le ou les agents capteurs de radicaux utilisés seront choisis parmi la thiourée, les alkyl thiourées, le mercaptobenzoimidazole (MBI), le mercaptobenzothiazole (MBT) et leurs combinaisons tels qu'utilisés par Shell, Diafloc et Nitto dans les brevets US 4,317,759, US 4,925,578, US 4,481,316, US 4,795,575 et US

3,235,523, le butyl hydroxyanisole, le paraméthoxy phénol, le quinolinol tel que mentionné dans JP57-159839 de Mitsubshi Chemicals, la 5,5 diméthyl-1.3-cyclohexane dione comme décrit dans le brevet US 4,622,356 de American Cyanamid, le thiocyanate de sodium comme décrit dans le brevet
5 US 3,234,163 de Dow, les phényl phosphoniques et les phosphites

En plus de la performance, la prise en compte des critères physico chimiques, toxicologique et économique rend avantageux l'utilisation de composé comme la N,N'-diéthylthiourée, la N,N'-diméthylthiourée, la diphényl guanidine, le mercaptobenzothiazole et/ou le mercapto
10 benzoimidazole, sans que cela soit limitatif.

La partie active de la composition à base de polymère qui va être mélangée à la solution aqueuse désoxygénée contient entre 0,1 et 35% en masse d'agent(s) capteur(s) de radicaux. Lorsque plusieurs agents capteurs de radicaux sont utilisés cette quantité correspond à la quantité totale
15 d'agents capteurs de radicaux.

La partie active de la composition à base de polymère contient également un ou plusieurs agent(s) sacrificiel(s). Le plus souvent le ou les agent(s) sacrificiel(s) appartiennent à la famille des alcools, comme décrit dans les documents US 4141842 et JP57159839. Il est également possible
20 d'utiliser un monomère comme décrit dans la demande de brevet FR 2604444 à laquelle on pourra se référer pour plus de détails. L'alcool de par sa fonction hydroxyle est oxydé dans sa forme cétonique et consomme ainsi le radical, alors que le monomère de par sa double liaison consomme le radical par polymérisation radicalaire. La liste des alcools et monomères
25 utilisables est quasi infinie. La plupart des monomères constituant les polymères hydrosolubles conviennent et le chlorure de diallyl diméthyl ammonium, l'acrylamide et le méthacrylamide peuvent être cités comme monomère de choix, sans que cela soit limitatif.

Les alcools peuvent être des mono alcools ou des polyols et les critères
30 de choix sont le nombre de fonction hydroxyle par unité massique et la solubilité dans l'eau. Plus particulièrement d'intérêt, sans que cela soit non plus limitatif, les alcools suivants peuvent être cités : le glycérol, le propylène

glycol, le triméthylèneglycol, l'isopropanol, le 1,2-butanediol, le 1,3-butanediol, le 1,4-butanediol, le 2,3-butanediol, le 1,2,4-butanetriol, le pentaérythritol (PET), le triméthyloléthane, le néopentylglycol, le 1,2-pentanediol, le 2,4-pentanediol, le 2,3-pentanediol, le triméthylolpropane, le
5 1,5-pentanediol, l'alcool polyvinylique partiellement ou totalement hydrolysé...

La partie active de la composition à base de polymère qui va être mélangée à la solution aqueuse désoxygénée contient entre 0,1 et 35% en masse d'agent(s) sacrificiel(s). Lorsque plusieurs agents sacrificiels sont
10 utilisés cette quantité correspond à la quantité totale d'agents sacrificiels.

La solution aqueuse dans laquelle est introduite la composition à base de polymère comprend :

- de l'eau,
- au moins un agent désoxygénant,
- 15 - éventuellement au moins une composition tensioactive contenant au moins un agent tensioactif et éventuellement un co-tensioactif et/ou un solvant et/ou un co-solvant,
- éventuellement au moins un agent alcalin.

Les agents désoxygénant (également nommés parfois agents
20 réducteurs) interviennent directement sur l'oxygène qui engendre ou accélère la formation de radicaux. Durant l'étape de désoxygénation selon l'invention, les agents désoxygénant qui peuvent être utilisés sont, à titre non exhaustif, des composés tels que les sulfites, les bisulfites, les métabisulfites, les dithionites des métaux alcalins ou alcalino-terreux, et
25 notamment de sodium, l'hydrazine et ses dérivés hydroxylamine ou encore un mélange borohydrure de sodium et bisulfite. Leur utilisation pour les polyacrylamides est décrite dans le brevet US 3,343,601. Tous agissent en tant qu'agent réducteur modifiant le potentiel redox de la solution aqueuse dans laquelle ils sont introduits. Il est également possible d'envisager
30 d'utiliser un agent désoxygénant choisi parmi les sulfites organiques tels que les sulfites alkylés, les hydrosulfites d'alkyle, les sulfinates, les sulfoxyates, les phosphites, mais aussi l'acide oxalique ou formique, les sels

d'érythorbate, les carbohydrazides. Ces agents désoxygénant permettent d'éliminer les traces d'oxygène dans l'eau d'injection pour atteindre typiquement des teneurs en oxygène dissout inférieures à 50 ppb (partie par billion). Préférentiellement, en accord avec les critères physico chimiques, 5 toxicologiques, et industriels, les composés désoxygénant de type sulfites organiques et inorganiques sont particulièrement avantageux. On citera, pour exemple, le Na_2SO_3 (sulfite de sodium), la NaDT (dithionite de sodium) et le bisulfite d'ammonium. La désoxygénation peut être réalisée avec un seul agent désoxygénant ou un mélange d'agents désoxygénant.

10 Comme indiqué précédemment, l'eau avec laquelle la composition à base de polymère va être mélangée peut contenir une composition à base de tensioactifs. Les tensioactifs (ou surfactants) sont de toutes sortes, à savoir anioniques, cationiques, non ioniques, zwitterioniques et de structure variées, à savoir linéaires geminis, ramifiés.

15 Le composé tensioactif pourra être formulé avec si nécessaire des solvants et co-solvants appropriés pour obtenir les caractéristiques physico chimiques souhaitées. Ces variations n'impacte en rien le bénéfice attendu de la présente invention. Les quantités de composés tensioactifs présents correspondent généralement de 0,5 à 15 fois la masse totale de polymère 20 hydrosoluble présent dans la solution aqueuse, après ajout de la composition à base de polymère.

Il est également possible que l'eau avec laquelle la composition à base de polymère va être mélangée contienne un ou plusieurs agents alcalins, par exemple choisis parmi les hydroxydes, les carbonates, les borates et les 25 métaborates de métaux alcalins ou d'alcalino-terreux. De préférence, l'hydroxyde de sodium ou le carbonate de sodium sera utilisé. Les quantités d'agent alcalin correspondent généralement de 0,5 à 15 fois la masse totale de polymère hydrosoluble utilisé.

Les exemples ci-après permettent d'illustrer l'invention, mais n'ont 30 aucun caractère limitatif.

Exemples

Les expériences ont été réalisées en utilisant une eau de production de réservoir de pétrole qui a préalablement été épurée de son huile résiduelle et de ses solides en suspensions à des valeurs inférieures respectivement à 50 et 20 ppm. Cette eau présente donc les caractéristiques d'injectivité nécessaires pour dissoudre du polymère avec de bonnes caractéristiques d'injectivités lors de la réinjection dans le réservoir de pétrole. L'eau contient une teneur en H₂S de 67 ppm et une teneur en Fe²⁺ de 3 ppm. Ces teneurs sont dictées par les conditions et la géologie du réservoir et l'état des équipements de production du pétrole. Ces teneurs sont celles mesurées à la fin de l'épuration par flottation et filtre à écorce de noix (nutshell).

Le polymère utilisé à une concentration de 1000 ppm est un copolymère d'acrylamide (70 mol%) et d'acide acrylique (30 mol%) de poids moléculaire 20 millions de g/mol, (Flopam FP3630S)

La saumure dans laquelle le polymère et les différents additifs ont été ajoutés a la composition suivante :

Saumure test à 4 700 mg/l		
<i>Pour 1 000 g</i>		
NaCl.....	2,657	g
KCl.....	0,03	g
CaCl ₂ ,2H ₂ O.....	0,834	g
Mg Cl ₂ ,6H ₂ O	1,004	g
Na ₂ SO ₄	0,611	g

Cette saumure présente une température de 45°C et le réservoir de pétrole est lui à une température de 65°C.

La saumure utilisée contient 125 ppb d'O₂.

Une première série d'essais est réalisée avec les différents additifs suivants :

- pour l'agent désoxygénant : le sulfite de sodium (Na_2SO_3) à 5 ppm. Il faut 7,88 ppb de Na_2SO_3 pour consommer 1 ppb d' O_2 : 5 ppm correspondent donc à une désoxygénation à 5 fois la stœchiométrie.

- pour l'agent sacrificiel : le pentaerythritol (PET) à 250 ppm

5 - pour l'agent capteur de radicaux : la N,N'-diéthylthiourée à 300 ppm

Exemple comparatif 1

Le polymère est préalablement mélangé avec l'agent désoxygénant, l'agent sacrificiel et l'agent capteur de radicaux. Le mélange est ensuite
10 dissout dans la saumure.

Exemple comparatif 2

Le polymère est d'abord dissout dans la saumure. Une fois le polymère dissout, on ajoute le mélange, préalablement effectué, de l'agent
15 désoxygénant, l'agent sacrificiel et l'agent capteur de radicaux.

Exemple comparatif 3

Le mélange de l'agent désoxygénant, l'agent sacrificiel et l'agent capteur de radicaux est tout d'abord dissout dans la saumure. Une fois ce
20 mélange dissout, on ajoute alors le polymère.

Exemple 1 selon l'invention

L'agent désoxygénant est tout d'abord ajouté dans la saumure. Une fois dissout, on ajoute la composition préalablement préparée contenant le
25 polymère, l'agent sacrificiel et l'agent capteur de radicaux

Le suivi de l'évolution de la viscosité des mélanges permet d'évaluer les séquences. Les viscosités des mélanges ainsi formulés sont mesurées à

une température de 65°C, température servant aussi à évaluer la stabilité des séquences de traitement.

La viscosité est mesurée avec un appareil Brookfield et un module UL, à une vitesse de 60 tours par minute et est exprimée en centipoise (cps). Les 5 échantillons sont placés 15 jours à 65°C sans exposition à l'oxygène de l'air.

	Viscosité initiale (cps)	Viscosité après 15 jours à 65°C (cps)	Evolution de la viscosité (%)
Ex. comparatif 1	7,5	4,3	- 43 %
Ex. comparatif 2	7,5	3,2	- 45 %
Ex. comparatif 3	7,5	5,9	- 21 %
Ex. 1 selon l'invention	7,5	7,6	+1 %

La séquence selon l'invention permet de conserver une viscosité stable de la solution dans le temps. Elle sera donc plus efficace pour balayer le réservoir.

Une autre série d'essais est réalisée avec la séquence de l'exemple 1 10 selon l'invention, en faisant varier différents paramètres.

Exemple 2 selon l'invention

Par rapport à l'exemple 1 selon l'invention, seul l'agent désoxygénant et sa teneur sont modifiés. On choisit la dithionite de sodium, agent très 15 néfaste au polymère quand il est en fort excès, utilisé à 20 ppm. Il faut 10,875 ppb de dithionite de sodium pour consommer 1 ppb d'O₂ : 20 ppm correspondent donc à une désoxygénation à 14,7 fois la stoechiométrie.

Exemple 3 selon l'invention

Par rapport à l'exemple 1 selon l'invention, seul l'agent sacrificiel et sa teneur sont modifiés. On choisit le dipropylène glycol utilisé à 100 ppm.

Exemple 4 selon l'invention

Par rapport à l'exemple 1 selon l'invention, seul l'agent capteur de radicaux sont modifiés. On choisit le le mercaptobenzothiazole utilisé à 5 ppm.

5 Les résultats sont les suivants

	Viscosité initiale (cps)	Viscosité après 15 jours à 65°C (cps)	Evolution de la viscosité (%)
Ex 2 selon l'invention	7,5	7,1	-5 %
Ex 3 selon l'invention	7,5	7,1	-5 %
Ex 4 selon l'invention	7,5	6,9	-8 %

Ces résultats montrent bien l'intérêt de la séquence de l'invention, en prenant d'autres composés chimiques pour chaque famille.

10 Enfin, une troisième série d'essais prend en compte les variantes de la séquence de l'invention.

Exemple 5 selon l'invention

15 Une étape supplémentaire d'oxygénation est effectuée, préalablement à l'ajout de l'agent désoxygénant, afin de réduire la concentration en sulfure d'hydrogène à 500 ppb et la concentration en Fe^{2+} à 0,3 ppm. Cette opération consiste à injecter du dioxygène sous forme gazeuse pour dégazer et précipiter des hydroxydes ferreux. A la suite de cette étape d'oxygénation, la saumure contient 3,8 ppm d' O_2 et à une température de 45°C.

20 La séquence de l'exemple 1 selon l'invention est ensuite reproduite dans cette saumure et l'agent désoxygénant utilisé est la dithionite de sodium à 50 ppm, ce qui correspond à 1,2 fois la stœchiométrie.

Exemple 6 selon l'invention

25 Le procédé ASP est utilisé dans cet exemple. Un agent alcalin et un agent tensioactif sont ajoutés dans une saumure, après l'ajout principal de

l'agent désoxygénant et après l'ajout de la composition à base de polymère.

La saumure est adoucie et a la composition suivante :

Saumure adoucie à 5 136 mg/l		
<i>Pour 1 000 g</i>		
NaCl.....	4,147	g
KCl.....	0,035	g
NaHCO ₃	0,319	g
Na ₂ SO ₄	0,67	g

La saumure contient 160 ppb d'O₂.

- 5 L'agent alcalin est le carbonate de sodium et est utilisé à 3000 ppm pour obtenir un pH de 10. L'agent surfactant est le Petrostep® A-1, un tensioactif anionique alkyle benzène sulfonate de la société Stepan, et est utilisé à 3500 ppm. Ces agents sont désoxygénés avec du sulfite de sodium.

- 10 La séquence de l'exemple 1 selon l'invention est ensuite reproduite dans cette saumure.

Les résultats sont les suivants

	Viscosité initiale (cps)	Viscosité après 15 jours à 80°C (cps)	Evolution de la viscosité (%)
Ex. 5 selon l'invention	7,7	7,9	+ 3%
Ex. 6 selon l'invention	9,3	9,7	+ 4 %

Ces résultats montrent que ces variantes du procédé permettent de conserver une viscosité stable de la solution dans le temps.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de récupération assistée du pétrole dans un gisement grâce à l'introduction dans le gisement d'une solution aqueuse d'au moins un polymère hydrosoluble caractérisé en ce que ladite solution aqueuse est
5 préparée par dissolution d'une composition à base de polymère contenant au moins un polymère hydrosoluble, au moins un agent capteur de radicaux, et au moins un agent sacrificiel, dans une solution aqueuse, qui est soumise, préalablement à l'introduction de la composition à base de polymère, à une étape de traitement avec au moins un agent désoxygénant.
- 10 2 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'avant le traitement avec au moins un agent désoxygénant, la solution aqueuse contient au moins 50 ppb d'oxygène.
- 3 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de traitement
15 consiste en l'addition de l'agent désoxygénant à la solution aqueuse, en large excès par rapport à l'oxygène dissout dans la solution aqueuse, notamment avec un excès stœchiométrique d'au moins une fois la stœchiométrie (100 %) jusqu'à 50 fois la stœchiométrie, de préférence allant de 1 fois à 20 fois la stœchiométrie.
- 20 4 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'avant l'addition d'agent désoxygénant, la solution aqueuse est soumise à une étape d'oxydation et/ou d'épuration, de manière à réduire la teneur en H₂S et/ou Fe²⁺ notamment.
- 25 5 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un agent alcalin et/ou une composition contenant au moins un agent tensioactif est introduit dans la solution aqueuse, avant ou après l'étape de traitement avec un agent désoxygénant, et avant, après ou parallèlement à l'étape de dissolution de la
30 composition à base de polymère.
- 6 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la solution aqueuse est

soumise à une étape de traitement supplémentaire avec au moins un agent désoxygénant, avant ou après l'introduction de la composition à base de polymère.

7 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon la revendication 6
5 caractérisé en ce que la solution aqueuse est soumise à une étape de traitement supplémentaire avec au moins un agent désoxygénant, juste avant l'introduction de la composition aqueuse contenant le ou les polymères hydrosolubles dans le gisement.

8 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon l'une des
10 revendications précédentes caractérisé en ce que la composition à base de polymère ne contient pas d'agent désoxygénant.

9 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon l'une des
revendications précédentes caractérisé en ce que la solution aqueuse de
15 polymère hydrosoluble obtenue qui va être injectée dans le gisement présente une viscosité appartenant à la gamme allant de 2 à 200 cps, les mesures de viscosité étant effectuées à 20°C avec un viscosimètre Brookfield avec un module UL ou S85.

10 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon l'une des
revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble
20 est choisit parmi les polymères organiques anioniques solubles dans l'eau, y compris les (co)polymères amphotères, présentant un poids moléculaire supérieur ou égal à 1 million g/mol, notamment appartenant à la gamme allant de 1 à 25 millions g/mol.

11 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon l'une des
25 revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble est à base d'acrylamide copolymérisé avec l'acide acrylique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique ou la N-vinyl pyrrolidone.

12 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon l'une des
revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble
30 est sous la forme d'une poudre ou d'une émulsion inverse.

13 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon l'une des
revendications précédentes caractérisé en ce que la composition à base de

polymère est constituée pour au moins 30% en masse par une partie active qui comprend exclusivement le(s) polymère(s) hydrosoluble(s), l(es) agent(s) capteur(s) de radicaux et l(es) agent(s) sacrificiel(s) et la composition à base de polymère peut également comprendre de 0 à 70% en masse d'une partie
5 additive qui comprend tous les autres composants éventuellement présents dans la composition et en ce que la partie active de la composition contient au moins 35% en masse de polymère hydrosoluble, et de préférence au moins 50% en masse.

14 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon l'une des
10 revendications précédentes caractérisé en ce que l'agent capteur de radicaux est choisi parmi la N,N'-diéthylthiourée, la N,N'-diméthylthiourée, le mercaptobenzothiazole et le mercapto benzoimidazole.

15 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon l'une des
15 revendications précédentes caractérisé en ce que la composition à base de polymère est constituée pour au moins 30% en masse par une partie active qui comprend exclusivement le polymère hydrosoluble, l'agent capteur de radicaux et l'agent sacrificiel et la composition à base de polymère peut également comprendre de 0 à 70% en masse d'une partie additive qui comprend tous les autres composants éventuellement présents dans la
20 composition et en ce que la quantité d'agent(s) capteur (s) de radicaux représente de 0,1 à 35% en masse par rapport à la masse de la partie active de la composition à base de polymère.

16 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon l'une des
25 revendications précédentes caractérisé en ce que l'agent sacrificiel est choisi parmi le glycérol, le propylène glycol, le triméthylèneglycol, l'isopropanol, le 1,2-butanediol, le 1,3-butanediol, le 1,4-butanediol, le 2,3-butanediol, le 1,2,4-butanetriol, le pentaérythritol (PET), le triméthyloléthane, le néopentylglycol, le 1,2-pentanediol, le 2,4-pentanediol, le 2,3-pentanediol, le triméthylolpropane, le 1,5-pentanediol et l'alcool polyvinylique partiellement
30 ou totalement hydrolysé.

17 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition à base de

polymère est constituée pour au moins 30% en masse par une partie active qui comprend exclusivement le polymère hydrosoluble, l'agent capteur de radicaux et l'agent sacrificiel et la composition à base de polymère peut également comprendre de 0 à 70% en masse d'une partie additive qui
5 comprend tous les autres composants éventuellement présents dans la composition et en ce que la quantité d'agent(s) sacrificiel(s) varie de 0,1 à 35% en masse par rapport à la masse de la partie active de la composition à base de polymère.

18 - Procédé de récupération assistée du pétrole selon l'une des
10 revendications précédentes caractérisé en ce que l'agent désoxygénant est choisi parmi les sulfites, les bisulfites éventuellement en mélange avec du borohydrure de sodium, les métabisulfites, les dithionites des métaux alcalins ou alcalino-terreux, et l'hydrazine et ses dérivés hydroxylamine.

1/1

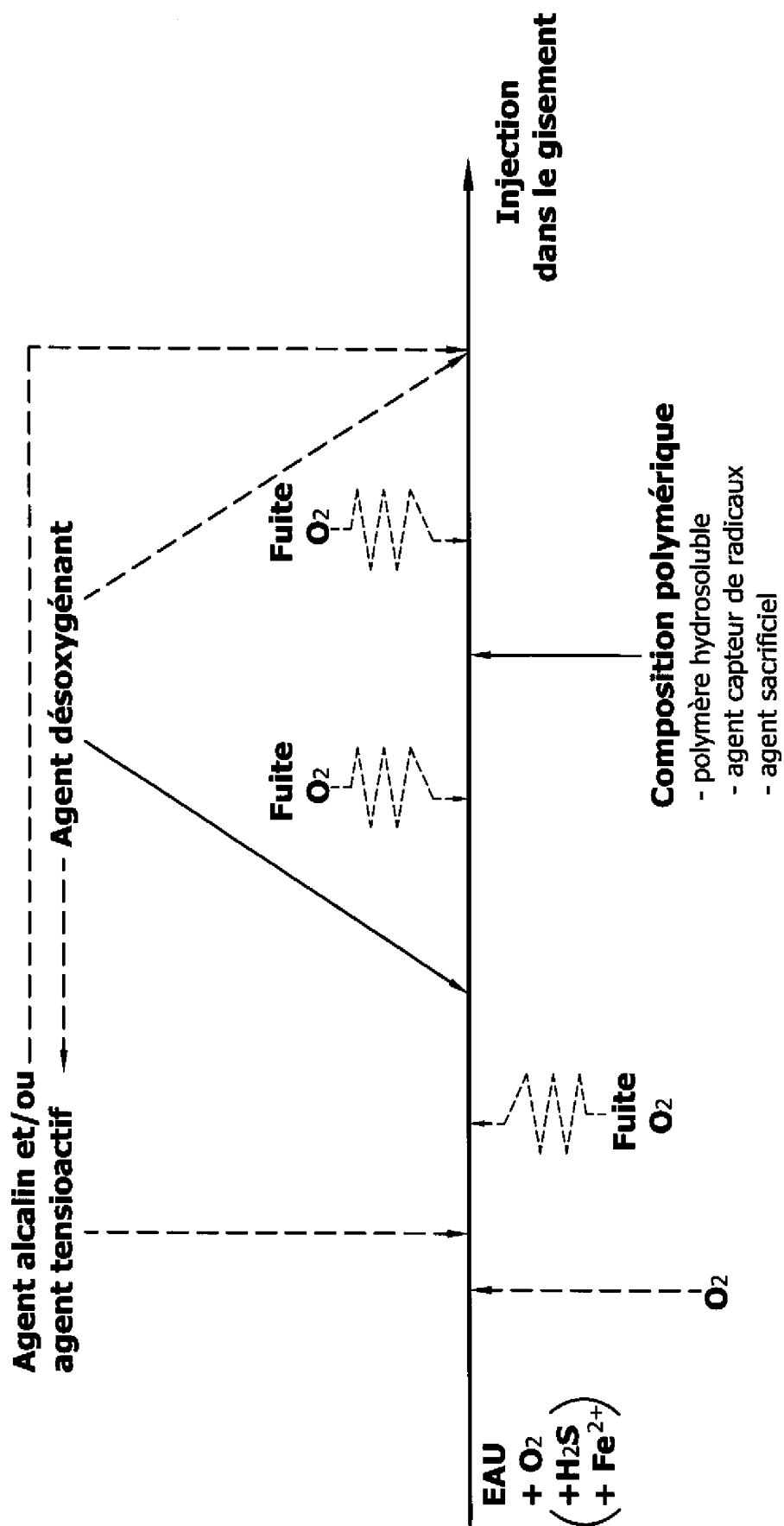


FIGURE UNIQUE



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 744598
FR 1060317

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 945 542 A1 (SNF SAS [FR]) 19 novembre 2010 (2010-11-19)	1,2	E21B43/22 C09K8/588
Y	* le document en entier *	3-18	C08L33/26

X	WO 2010/133258 A1 (SNF SAS [FR]; FAVERO CEDRICK [FR]; GAILLARD NICOLAS [FR]; GIOVANNETTI) 25 novembre 2010 (2010-11-25)	1,2	
Y	* le document en entier *	3-18	

Y	US 4 795 575 A (SOUTHWICK JEFFREY G [US] ET AL) 3 janvier 1989 (1989-01-03) * revendications 1-17 * * colonne 5, ligne 45 - colonne 6, ligne 66 *	3-18	

A	US 4 925 578 A (SOUTHWICK JEFFREY G [US] ET AL) 15 mai 1990 (1990-05-15) * le document en entier *	1-18	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09K C08L
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		13 mai 2011	Zimpfer, Emmanuel
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1060317 FA 744598**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-05-2011**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2945542	A1	19-11-2010	WO 2010133258 A1	25-11-2010
WO 2010133258	A1	25-11-2010	FR 2945542 A1	19-11-2010
US 4795575	A	03-01-1989	AUCUN	
US 4925578	A	15-05-1990	AUCUN	