

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication : 2 764 900

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

⑳ N° d'enregistrement national : 97 07980

⑤① Int Cl⁶ : C 09 K 7/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 24.06.97.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.12.98 Bulletin 98/52.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦② Inventeur(s) : AUDIBERT ANNIE, ARGILLIER JEAN
FRANCOIS et ROUSSEAU LIONEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ ADDITIF REDUCTEUR DE FILTRAT ET FLUIDE DE PUIITS.

⑤⑦ - La présente invention concerne un additif pour fluide
de puits à base d'eau, comportant un copolymère d'acryla-
mide et de styrène sulfonate. Dans une variante, le copoly-
mère est ramifié.

- L'invention concerne également un fluide à base d'eau
comportant un copolymère d'acrylamide et de styrène sulfo-
nate.

- Application de l'additif pour contrôler la filtration d'un
fluide de puits à travers la paroi. L'invention est avantageu-
sement utilisée pour des opérations de forage et/ ou de
complétion des puits pétroliers ayant une température supé-
rieure à 120°C.

FR 2 764 900 - A1



5

Les puits forés dans le sous-sol à de fortes profondeurs ou ayant une température de fond élevée requièrent des fluides de forage stables et présentant des propriétés satisfaisantes vis-à-vis de l'environnement de fond, notamment de la température. Les produits de la présente invention
10 présentent des propriétés satisfaisantes de filtration et de viscosité jusqu'à des températures d'environ 200°C. Ils peuvent donc être avantageusement utilisés dans des formulations de fluides de puits classiques ou contenant de faibles teneurs en solide, ou encore pour les formulations alourdis à l'aide de produits minéraux ou de sels solubles.

15

Les produits connus qui sont généralement proposés pour les plus hautes températures contiennent généralement des fonctions de type AMPS, par exemple décrit dans le document US-A-5510436. Des travaux complémentaires ont montré qu'à partir d'une certaine température et à la
20 suite d'un certain temps de vieillissement, ces fonctions AMPS s'hydrolysent avec la température rendant alors le produit très sensible à la dégradation moléculaire par décarboxylation (On peut se référer à la publication SPE-28953- International Meeting on Oil Field Chemistry ; San Antonio,

Feb. 1995). Les produits de la présente invention sont stabilisés par l'introduction de fonctions styrène sulfonate qui sont très stables vis-à-vis de la température.

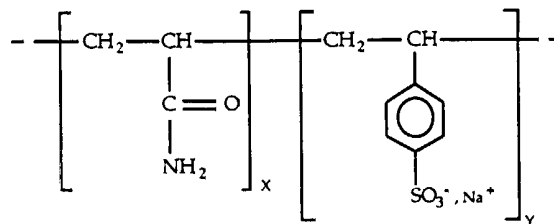
Ainsi, la présente invention concerne un copolymère d'acrylamide et de styrène sulfonate contenant au moins 30% de fonctions styrène sulfonate. La masse moléculaire peut être comprise entre 100000 et 10^7 , et de préférence comprise entre 500000 et $5 \cdot 10^6$.

Le copolymère peut être un produit linéaire ou ramifié. Dans ce cas, le produit ramifiant peut avoir la structure générale suivante :

($\text{CH}_2=\text{CHCONH}$) $_2\text{CH}_2$, ou plus généralement une structure de type diallylamine, allyléther.

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture de la description des essais suivants.

Les copolymères testés dans les essais ci-après ont la structure de formule générale suivante :



Les polymères utilisés (référencés en série S) dans ces essais sont donc des copolymères acrylamide/styrène sulfonate ayant un rapport molaire d'environ 50 / 50 et qui se présentent sous la forme de solutions aqueuses renfermant 10 à 25 % de matières actives.

Ils ont été comparés à :

- des dérivés d'acrylamide (copolymère acrylamide/acrylate) fabriqués par la société SNF Floerger- France,

- des dérivés sulfonés (AMPS/vinylamide/acrylamide, par exemple Hostadrill fabriqué par la société HOESCHT),

- des dérivés cellulosiques (CMC) fabriqués par exemple par la société Aqualon ou Lamberti (Italie).

Présentation des différentes séries :

Référence échantillon	PM×10 ⁶ (g/mole)
Série 1 non ramifiée	
S1a	1,5
S1b	0,9
Série 2 non ramifiée	
S2a	≈2
S2b	≈1

10 Remarques : Les masses moléculaires (PM) ont été mesurées par diffusion de la lumière aux petits angles dans LiNO₃ 0.5 M.

La Série 3 se différencie des deux autres par leur structure ramifiée. Nous avons deux copolymères à longue chaîne peu ramifiés et deux autres échantillons à courtes chaînes de ramification plus importante. Le ramifiant
15 utilisé est le N,N'-Méthylène bis acrylamide (MBA) de structure générale (CH₂=CHCONH)₂CH₂. L'agent de transfert utilisé en synergie avec le ramifiant pour augmenter la ramification est l'hypophosphite de sodium (NaH₂PO₂).

Référence Echantillon	Taux de ramifiant/actif (ppm)	Taux d'agent de transfert/actif (ppm)	PM×10 ⁶ (g/mole)
S3a	10	0	2.2
S3b	50	0	3.5
S3c	500	5000	-
S3d	1000	5000	-

Remarques : La masse moléculaire des échantillons S3c et S3d est difficile à mesurer du fait de la ramification de ces polymères même pour des concentrations élevées en LiNO₃ (jusqu'à 1 M). Il est cependant possible
5 d'estimer que la masse moléculaire de ces échantillons est comprise entre 2×10⁶ et 4×10⁶ g/mole.

Essai 1 : Etude de la stabilité en température des copolymères acrylamide/styrène sulfonate non ramifiés et ramifiés S1a, S1b, S3a, S3b, S3c et S3d, et comparaison avec un terpolymère AMPS/vinylamide/acrylamide
10 (Hostadrill produit par le société Hoescht) et un polyacrylamide peu hydrolysé classique (2 % de fonctions acrylate, produit par SNF Floerger) :

Les conditions de l'essai sont:

Température de 180°C et vieillissement de 24 heures à 72 heures dans une cellule de tests HP/HT avec une contre-pression de 10 bar.

15 Solutions : Préparation et vieillissement dans l'eau désionisée entre 3000 et 10000 ppm - Désaération par stripping à l'azote des solutions jusqu'à des taux d'oxygène compris entre 5 ppb et 50 ppb.

[η] est la viscosité intrinsèque du polymère obtenue à partir des mesures de viscosité relative à différentes concentrations et extrapolée à concentration

nulle. $[\eta]/[\eta]_0$ correspond à l'évolution de la viscosité intrinsèque après vieillissement en température.

Caractérisations : Effectuées dans KCl 5 g/l après addition des sels.

Température °C	Temps	$[\eta]/[\eta]_0$	Taux de fonctions carboxylates (%)	Taux de fonctions sulfonées (%)	Taux en O ₂ (ppb)
Polyacrylamide					
Initiale	-	1	3	-	-
100	5 jours	-	70	-	< 5
100	14 jours	0.25	90	-	< 5
HOSTADRILL					
Initiale	-	1	31	55	-
130	14 jours	0.46	22	40	< 5
150	3 jours	-	20	44	< 5
170	3 jours	0.53	41	23	< 5

Température °C	Temps	$[\eta]/[\eta]_0$	Taux de fonctions carboxylates (%)	Taux de fonctions sulfonées (%)	Taux en O ₂ (ppb)
Produit S1a					
Initiale	-	1	2.4	50	-
180	1 jour	0.94	36.9	50	10
180	3 jours	0.85	37.7	50	10
Produit S1b					
Initiale	-	1	3.1	50	-
180	1 jour	0.87	30.6	50	50
180	3 jours	0.72	33.4	50	50
Produit S3a					
Initiale	-	1	2	50	-
180	3 jours	0.57	23.5	50	10
Produit S3b					
Initiale	-	1	1.2	50	-
180	3 jours	0.53	26.4	50	10
Produit S3c					
Initiale	-	1	1.6	50	-
180	3 jours	0.52	28.6	50	10
Produit S3d					
Initiale	-	1	2	50	-
180	3 jours	0.44	27.5	50	10

Remarques : On note que le polyacrylamide est totalement dégradé à 100°C. Il y a perte de viscosité (25% de la viscosité initiale) et hydrolyse de 90% des fonctions carboxylates. Les fonctions sulfonées du HOSTADRILL s'hydrolysent à partir de 150°C à court terme et le polymère perd 50% de sa viscosité. Comparativement, les copolymères acrylamide/styrène sulfonate non ramifiés conservent leurs fonctions sulfonées même après vieillissement à 180°C.

10 Essai 2 : Comparaison de l'efficacité des copolymères Styrene Sulfonate/Acrylamide non ramifiés avec des réducteurs de filtrat classiques, pour des fluides à base de barytine :

Conditions : Standard API, température ambiante (25°C).

Formulation de base FB : Xanthane 2 g/l, KCl 50 g/l.

15 d = 1.03 - Barytine 30 g/l

Additif à FB	Filtrat 30 min	VP	YV	Cake 60 min	pH filtrat
CMC basse vis. 10 g/l	10	8	10	< 1	9.4
HOSTADRILL 10 g/l	14.9	10	10	< 1	8.2
S1a 10 g/l m.a	17.2	9	8	0.5	9.2

d = 1.2 - Barytine 210 g/l

Additif à FB	Filtrat 30 min	VP	YV	Cake 60 min	pH filtrat
CMC basse vis. 10 g/l	5.8	14	7	< 1	9.2
HOSTADRILL 10 g/l	>300	11	12	-	-
S2a 10 g/l m.a	120	10	12	3.5	8.5

20 La viscosité plastique VP est exprimée en centipoise (cPo), la valeur de seuil, ou yield value (YV), est exprimée en livres/100 pieds carré (lbs/100ft²), le

filtrat 30 minutes en millilitre (ml ou cc) et les épaisseurs de cake en millimètre (mm). Les concentrations de copolymères selon l'invention sont données en poids de matière active (m.a).

Le Xanthane de marque IDVIS et la CMC basse viscosité utilisés sont commercialisés par la Société DOWELL-IDF; quant à l'HOSTADRILL, il est commercialisé par la Société HOESCHT.

Remarques : Pour les formulations de faibles densités ($d=1,03$), les caractéristiques de filtration avec le copolymère acrylamide/styrène sulfonate sont du même ordre de grandeur que celles de la CMC basse viscosité et du HOSTADRILL. A plus forte densité ($d=1,2$), un réducteur de filtrat commercialisé pour les hautes températures (HOSTADRILL) ne forme pas de cake dans ces conditions, contrairement au copolymère acrylamide/styrène sulfonate non ramifié. Il faudrait cependant optimiser plus avant la formulation en exemple de manière à réduire le volume filtré.

Essai 3 : Influence de la température sur l'efficacité des réducteurs de filtrat :

Conditions : Standard API, dans une cellule de test HP/HT avec une pression de 35 bar et une contre-pression de 15 bar.

Formulation de base FB : Xanthane 2 g/l, KCl 50 g/l.

$d = 1.03$ - Barytine 30 g/l

Additif à FB	Filtrat 30 min	VP	YV	Cake 60 min	pH filtrat
Température de filtration : 120°C					
CMC basse vis. 10 g/l	-	8	10	-	-
HOSTADRILL 10 g/l	116.4	10	10	1.5	7
S2a 10 g/l m.a	84.6	9	8	1.5	6.1
S3d 10 g/l m.a	196.4	8	10	2	6.5

d = 1.2 - Barytine 210 g/l

Additif à FB	Filtrat 30 min	VP	YV	Cake 60 min	pH filtrat
Température de filtration : 120°C					
CMC basse vis. 10 g/l	>300	14	7	-	-
HOSTADRILL 10 g/l	>300	10	10	-	-
S2a 10 g/l m.a	53.5	10	12	10	6.1
S3a 11 g/l m.a	>300	10	10	-	-
S3d 10 g/l m.a	73	12	10	10	5.7

Remarques : La formulation contenant la CMC basse viscosité est dégradée lors de la période de chauffage précédant la filtration en température (environ 1 heure), et on n'observe pas de formation de cake quelle que soit la densité de la formulation. A faible densité (1,03), la formulation contenant le copolymère acrylamide/styrène sulfonate non ramifié donne un cake perméable mais d'épaisseur moindre. L'augmentation de densité entraîne une augmentation des épaisseurs de cake sauf pour le HOSTADRILL qui, comme dans l'essai 2, ne forme aucun cake.

Essai 4 : Comparaison de l'efficacité des copolymères Styrene Sulfonate/Acrylamide non ramifiés et ramifiés avec des réducteurs de filtrat utilisés pour les hautes températures, pour des fluides à base d'argile :

Conditions : Standard API, température ambiante (25°C).

Formulation de base FB : argile GREEN BOND 30 g/l, Xanthane 2 g/l,

NaCl 10 g/l - d = 1.03

Additif à FB	Filtrat 30 min	VP	YV	Cake 60 min	pH filtrat	Viscosité du filtrat (25°C)
CMC basse vis. 10 g/l	5.5	28	24	1.5	9.2	2.4
HOSTADRILL 10 g/l	5.4	30	50	1.5 *	8.6	1.3
S2a 10 g/l m.a	6	21	38	< 2	9	2.3
S2b 13 g/l m.a	6.4	23	34	1.5	9	2.8

* Le cake de la formulation contenant de l'HOSTADRILL est fluide et sa
5 consistance se rapproche plus d'une structure de gel que de cake à proprement
dit.

Remarques : Les propriétés de filtration à 25°C des formulations
contenant les copolymères acrylamide/styrène sulfonate sont similaires à celles
de la CMC basse viscosité et du HOSTADRILL, à des valeurs de viscosité
10 plastiques moins importantes.

Essai 5 : Influence de la température :

Conditions : Standard API, dans une cellule de test HP/HT avec une
pression de 35 bar et une contre-pression de 15 bar.

15 Formulation de base FB : argile GREEN BOND 30 g/l, Xanthane 2 g/l,
NaCl 10 g/l - d = 1.03.

Additif à FB	Filtrat 30 min	VP	YV	Cake 60 min	pH filtrat	Viscosité du filtrat 30°C
Température de filtration : 120°C						
HOSTADRILL 10 g/l	15.5	30	50	3.5	7.4	1.1
S1a 10 g/l m.a	16.7	26	38	2.5	7.1	1.3
Température de filtration : 140°C						
CMC basse vis. 10 g/l	21.5	28	24	4	7.2	1.3
Température de filtration : 160°C						
CMC basse vis. 10 g/l	>300	28	24	-	-	-
HOSTADRILL 10 g/l	28	30	50	3.5	7.9	8.8
S1a 10 g/l m.a	20.5	26	38	3	8	1.5
S1b 10 g/l m.a	25.1	24	30	3	7.7	1.6
S3a 11 g/l m.a	23.8	21	32	3	6.8	1.6
S3b 9 g/l m.a	19.7	21	38	3	6.8	-
S3c 10 g/l m.a	18.9	22	38	2.5	7	1.1
S3d 10 g/l m.a	19.2	23	44	2.5	6.6	1.1
Température de filtration : 180°C						
HOSTADRILL 10 g/l	*	*	*	*	*	*
S2b 13 g/l m.a	27.1	23	34	3.5	7.5	1.7
Température de filtration : 200°C						
S2a 10 g/l m.a	33.5	21	38	2.5	6	1.9

* : ces valeurs ne sont pas présentées car le fluide est totalement gélifié.

Remarques : A 160°C, la formulation contenant l'HOSTADRILL
5 présente une perte de ses propriétés de filtration puisque le filtrat, très
visqueux, indique une dégradation du produit malgré une valeur de seuil (YV)
élevée. Comparativement, les formulations à base de copolymère
acrylamide/styrène sulfonate donnent des filtrats comparables mais avec des
valeurs de seuil moins élevées et des viscosités de filtrat proches du solvant. A
10 180°C, le filtrat brun et la gélification complète, après refroidissement, de la
formulation contenant le HOSTADRILL, confirme les résultats obtenus à
160°C. Ceci n'a pas été observé avec les formulations contenant les

copolymères acrylamide/styrène sulfonate qui seules permettent d'obtenir des volumes filtrés faibles à la température de 200°C. On notera la dégradation de la CMC basse viscosité à 160°C dans ce type de formulation.

- 5 **Essai 6** : Comparaison de l'efficacité des copolymères acrylamide/styrène sulfonate non ramifiés et ramifiés en température avec un homopolymère styrène sulfonate :

Conditions : Standard API, dans une cellule de test HP/HT avec une pression de 35 bar et une contre-pression de 15 bar.

- 10 Formulation de base FB : GREEN BOND 30 g/l, Xanthane 2 g/l, NaCl 10 g/l - d = 1.03.

Additif à FB	Filtrat 30 min	VP	YV	Cake 60 min	pH filtrat	Viscosité du filtrat 30°C
Température de filtration : 160°C						
Homopolymère Styrene Sulfonate 10 g/l m.a	30.8	20	34	< 9	6.6	3.3
S2a 10 g/l m.a	22.2	21	38	3	7.5	1.3
S3d 10 g/l m.a	19.2	23	44	2.5	6.6	1.1

- Remarques : L'utilisation d'un copolymère acrylamide/styrène sulfonate, ramifié ou non, permet de diminuer le volume filtré et l'épaisseur du cake de filtration. Comparativement, un homopolymère sulfoné donne de moins bons résultats que les copolymères présentés ici.
- 15

Essai 7 : Influence du vieillissement en température (160°C)

Conditions : Dans une cellule de test HP/HT avec une pression de 35 bar et une contre-pression de 15 bar, mais après vieillissement de 16 heures à une température de 160°C.

- 5 Formulation de base FB : argile GREEN BOND 30 g/l, Xanthane 2 g/l, NaCl 10 g/l - d = 1.03.

Additif à FB	Filtrat 30 min	VA/VA ₀	VP	YV	Cake 60 min	pH filtrat	Viscosité du filtrat 30°C
S1a 10 g/l m.a	24.8	0.58	18	16	3	8.3	1.3
S2a 10 g/l m.a	27.4	0.43	13	8	2.5	6.5	1.6

VA : viscosité apparente

VA₀ : viscosité apparente initiale

- 10 Les deux séries donnent des résultats similaires et tout à fait satisfaisants après vieillissement à 160°C. Comparativement, après vieillissement à 160°C, une CMC est totalement dégradée.

REVENDICATIONS

1) Additif pour fluide de puits, caractérisé en ce qu'il comporte un
5 copolymère d'acrylamide et de styrène sulfonate constituée d'au moins 30% de
fonctions styrène sulfonate.

2) Additif selon la revendication 1, dans lequel ledit polymère est
ramifié à l'aide d'un produit ramifiant ayant l'une au moins des structures
10 types suivantes : N,N'-Méthylène bis acrylamide, diallylamine, et allyléther.

3) Additif selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le rapport
molaire acrylamide/styrène sulfonate est d'environ 50/50.

15 4) Additif selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la
masse moléculaire dudit copolymère est comprise entre 0,5 et $3 \cdot 10^6$ g/mole,
dans le cas où sa structure est linéaire.

5) Additif selon la revendication 2, dans lequel la masse moléculaire
20 dudit copolymère ramifié est comprise entre 2 et $4 \cdot 10^6$ g/mole.

6) Fluide de puits à base d'eau, caractérisé en ce qu'il comporte un
additif selon l'une des revendications 1 à 5.

7) Application de l'additif selon l'une des revendications 1 à 5, pour contrôler la filtration d'un fluide de puits dans la paroi dudit puits.

5 8) Application selon la revendication 7, pour des puits dont la température est supérieure à 120°C .

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	"COPOLYMERS AND TERPOLYMERS OF STYRENE SULFONATE AS SHALE STABILIZERS" RESEARCH DISCLOSURE, no. 391, novembre 1996, page 725/726 XP000680923 * page 725, alinéa 1; tableau 1 * ---	1,6,7
Y	EP 0 728 826 A (PHILLIPS PETROLEUM) * page 3, ligne 6 - ligne 39 * ---	1,3,4, 6-8
Y	EP 0 557 146 A (IFP) * page 2, ligne 1 - ligne 8 * * page 3, ligne 39 - page 4, ligne 19 * ---	1,3,4, 6-8
Y	EP 0 079 071 A (CASSELLA AG) * page 1, ligne 1 - ligne 25 * * page 5, ligne 26 - page 6, ligne 6 * * page 9, ligne 31 - page 10, ligne 3 * ---	1,3,4, 6-8
Y	US 4 461 884 A (D.G.PEIFFER) * colonne 2, ligne 41 - colonne 3, ligne 61 * -----	1,6,7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C09K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
10 mars 1998		Boulon, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)