



(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : 93400673.5

(51) Int. Cl.⁵ : C11D 1/66

(22) Date de dépôt : 15.03.93

(30) Priorité : 26.03.92 FR 9203787

**(43) Date de publication de la demande :
29.09.93 Bulletin 93/39**

**(84) Etats contractants désignés :
DE GB IT NL**

**(71) Demandeur : INSTITUT FRANCAIS DU
PETROLE
4, Avenue de Bois Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)**

**(72) Inventeur : Baviere, Marc
21, Orée de Marly
F-78590 Noisy le Roi (FR)
Inventeur : Degouy, Didier
30, rue de Chanzy
F-78800 Houilles (FR)
Inventeur : Lecourtier, Jacqueline
16, rue Paul Olivier
F-92500 Rueil Malmaison (FR)**

(54) Procédé de lavage de particules solides comportant une solution de sophorosides.

(57) L'invention concerne un procédé de nettoyage de particules solides imprégnées par des hydrocarbures. Le procédé met en oeuvre une solution comportant des sophorosides. Le procédé est particulièrement destiné au lavage des déblais de forage imprégnés par un fluide de forage contenant des hydrocarbures.

La présente invention concerne un procédé utilisant une solution contenant des sophorosides, ledit procédé étant adapté au nettoyage de particules solides imprégnées par des hydrocarbures. Ce procédé est plus particulièrement destiné au lavage des déblais de forage pétrolier.

Dans le domaine des forages pétroliers, les déblais de forage arrachés par l'outil sont remontés à la surface par le courant ascensionnel du fluide de forage injecté par le canal de la garniture tubulaire. Il est très courant d'utiliser des fluides de forage contenant des hydrocarbures pour résoudre des problèmes de forage dans des formations réactives en présence d'eau, par exemple certaines argiles ou du sel. Les fluides de forages adaptés aux hautes températures peuvent également être à base d'huile minérale. En particulier, en mer du Nord, environ 75 % des puits sont forés avec des fluides à base d'huile. Dans ces cas, les déblais qui remontent à la surface sont imprégnés d'une quantité relativement importante d'hydrocarbure.

Les rejets de ces débris imprégnés sont en général réglementés par les autorités locales.

Plus particulièrement, sur les opérations de forage offshore, il n'est plus autorisé de rejeter de tels déblais de forage avant de leur faire subir un traitement supplémentaire pour se conformer aux normes en vigueur. L'opérateur doit alors faire face aux choix suivants :

- ne plus utiliser de fluides de forage contenant des hydrocarbures,
- transporter à terre les rejets pollués pour leur faire subir un traitement spécifique avant décharge,
- nettoyer les déblais pour pouvoir ensuite les rejeter à la mer.

Les deux premiers choix peuvent ne pas être viables pour des raisons techniques et/ou économiques. Il sera alors avantageux d'utiliser la troisième technique en ayant un moyen efficace et économique pour le lavage des déblais sur le site.

On connaît, notamment par document EP-A-0330379, une formulation aqueuse destinée au nettoyage de surfaces imbibées par de l'huile, par exemple les déblais de forage.

Mais ce document ne préconise pas l'emploi de sophorosides.

On connaît également par les documents US-4645608 et EP-A-0084411, des méthodes de lavage des déblais préconisant des formulations contenant principalement des solvants et des agents de surfaces ou tensio-actifs. Aucun de ces deux documents n'envisage l'utilisation de sophorosides.

La présente invention concerne un procédé de nettoyage de particules solides imprégnées par un fluide polluant comportant des hydrocarbures. Ce procédé consiste à mettre en présence lesdits solides avec une solution de lavage comportant des sophorosides.

Dans ce procédé, lesdits solides peuvent être des déblais de forage.

La solution peut comporter des sophorosides dans une concentration comprise entre 0,1 à 30 g/litre.

La solution de lavage peut comporter au moins un autre composé adapté à une des fonctions suivantes : ajuster le pH de la solution, solubiliser les hydrocarbures, inhiber le gonflement et/ou la dispersion des particules solides.

Selon le procédé, on peut séparer les solides nettoyés de ladite solution de lavage par au moins un des moyens suivants : décantation, tamisage, centrifugation, filtration ou cyclonage.

On peut séparer ladite solution de lavage dudit fluide polluant par décantation et/ou centrifugation.

L'emploi des sophorosides peut être désormais considéré car la demande de brevet FR-90/16211 de la demanderesse divulgue un procédé de fabrication des sophorosides particulièrement intéressant. En effet, avant la connaissance de ce procédé, il était notamment difficile et très coûteux de fabriquer des quantités industrielles de ce produit. Or cette famille de produits, connue pour son utilisation en cosmétologie ou en agro-alimentaire, révèle des propriétés intéressantes, notamment pour le lavage des déblais de forage.

Les sophorosides sont actuellement connus pour les deux applications principales suivantes :

- agents bactéricides quand le produit est sous forme lactone,
- agents émulsifiants dans l'industrie agro-alimentaire (US-3622344) et hydratants dans l'industrie des cosmétiques (US-4305961). Dans ces applications, le produit est sous forme ester.

La définition de ces deux formes lactone et ester des sophorosides est précisée ci-après.

Cette famille de produits présente notamment les avantages suivants :

- La diversité des structures possibles de sophorosides donne une grande souplesse d'utilisation et une facilité d'adaptabilité à une application spécifique. Cela est explicité ci-après avec la description des sophorosides.
- Les composés de sophorosides ne sont pas toxiques. Leur innocuité permet d'ailleurs leur utilisation en agro-alimentaire et en cosmétologie.
- Ils sont entièrement biodégradables.
- Ils sont stables, notamment en milieu alcalin contrairement aux esters de sucres. Les fluides de forage sont généralement alcalins.
- Le procédé de fabrication par fermentation divulgué par la demande FR-90/16211 permet d'obtenir de bons rendements.

- Les matières premières, sucres et corps gras, ont un coût faible et une grande disponibilité.

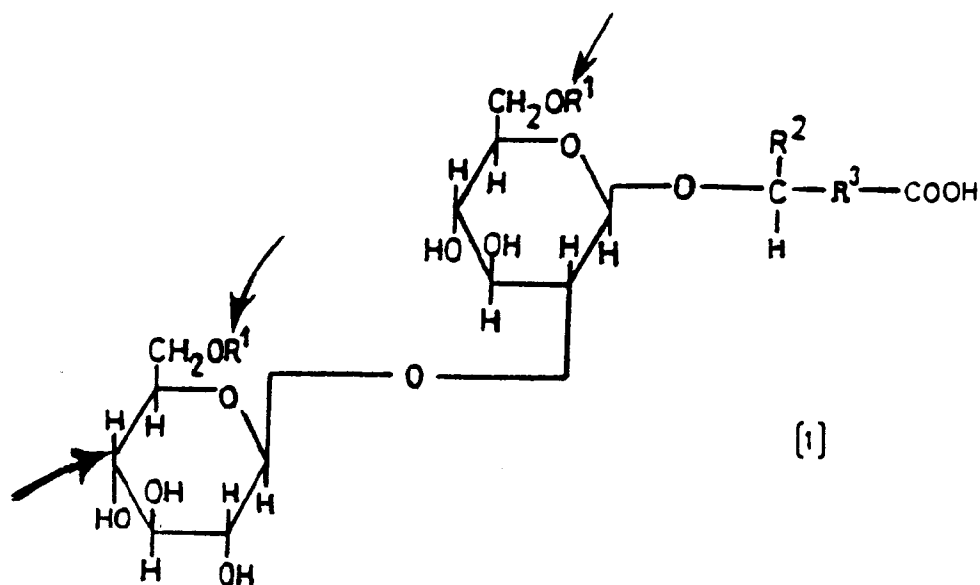
Les sophorosides sont décrits à partir de 1961 notamment par Gorin et al. dans Can. J. Chem., 39, 846-55 (1961), Asmer et al. dans J. American Oil Chem. Soc., 65(9), 1460-6 (Sept. 1988) et par Spencer et al. (US 3205150).

Ce sont des composés extracellulaires produits au cours d'un processus de fermentation mettant en jeu une levure, telle que *Candida bombicola*.

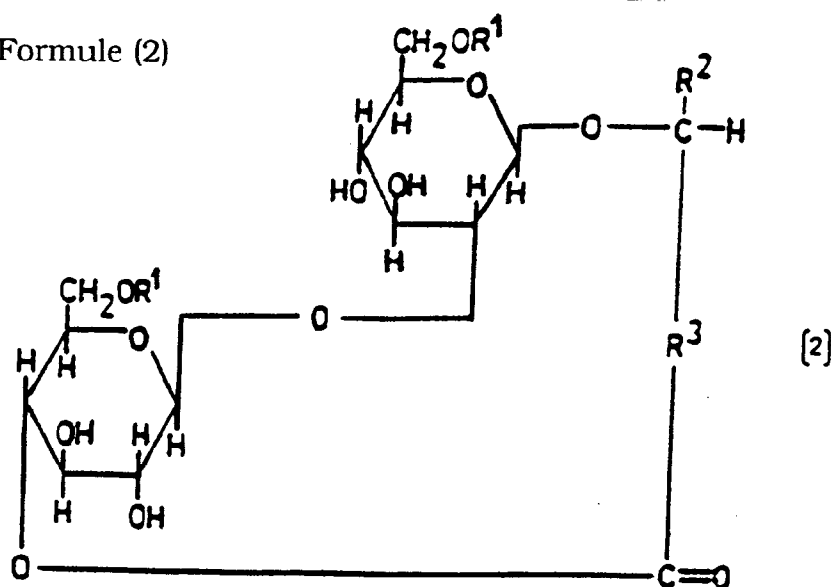
Les sophorosides sont des glycosides résultant de l'association d'un sucre, le sophorose, formé par la levure à partir de deux molécules de glucose, et d'un hydroxy acide gras fabriqué également par la levure à partir de substrats tels que des hydrocarbures, des acides gras saturés ou insaturés, des esters d'acides gras incluant des glycérides, et des huiles végétales : huiles de colza, de tournesol, de palme ou de soja, esters méthyliques ou éthyliques de ces huiles. L'hydroxylation de l'acide gras s'effectue en position ω ou le plus souvent en $\omega - 1$ par rapport à la fonction acide carboxylique.

Les sophorosides sont considérés comme étant un mélange de composés dont les structures peuvent être représentées par les formules (1) et (2) ci-dessous :

Formule (1)



Formule (2)



Dans les formules (1) et (2), R1 représente l'hydrogène ou un groupe acétyle (CH_3CO-), R2 représente

l'hydrogène ou un radical alkyle comportant 1 à 9 atomes de carbone lorsque R3 est un radical hydrocarboné saturé comportant 7 à 16 atomes de carbone, ou R2 représente l'hydrogène ou un groupe méthyle lorsque R3 est un radical hydrocarboné insaturé comportant 13 à 17 atomes de carbone.

La cyclisation de la forme acide gras (formule (1)) pour donner la forme lactone (formule (2)) peut s'effectuer comme indiquée dans la formule (2) ou sur d'autres sites du radical sophorose, par exemple ceux indiqués par les flèches.

Les sophorosides sont donc constitués d'un mélange de nombreux composés, notamment d'isomères et d'homologues. La composition de ce mélange dépend de la nature du substrat et des conditions de fermentation. On pourra se référer au document FR-2399438 cité dans la demande FR90/16211.

Les sophorosides sont utilisables comme agents amphiphiles grâce à la présence dans la molécule d'une partie hydrophile formée par le groupement sophorose et d'une partie lipophile constituée par l'acide gras. Le caractère amphiphile est mis en évidence notamment par les propriétés tensio-actives, par exemple, abaissement de la tension superficielle de l'eau (Abe et al., US4297340) ou de la tension interfaciale eau-hydrocarbure (Gutnick and Minas, Biochem. Soc. Trans., 22S-35S (1987)), émulsifiantes ou désémulsifiantes (Cooper et Paddock, Applied and Environmental Microbiology, 47(1), 173-6 (1984)), mouillantes, etc.

Les propriétés du produit direct de fermentation peuvent être modulées en fonction du résultat ou de l'application recherchés. En effet, par un choix judicieux du substrat, c'est-à-dire plus précisément de la structure et de la masse moléculaire des hydrocarbures, des acides gras ou des esters d'acides gras mis en jeu dans le procédé de fabrication par fermentation, il est possible d'ajuster, dans une certaine mesure, le HLB du produit. Le concept de HLB ou Hydrophile-Lipophile Balance, a été décrit par Griffin dans J. Soc. Cosmetic Chemists, 1, 311-24 (1949). Ainsi, par exemple, avec un HLB inférieur à environ 8, le produit obtenu aura tendance à former de préférence des émulsions de type eau dans huile. Au-delà de cette valeur, les émulsions formées seront préférentiellement de type huile dans eau.

De plus, le produit direct de fermentation peut ultérieurement être l'objet de modifications chimiques permettant de mieux adapter la structure, et donc les propriétés des composés majoritaires aux exigences de l'application.

Les modifications chimiques du produit direct de fermentation peuvent notamment consister en :

- une désacétylation partielle ou totale du groupement sophorose,
- une délactonisation partielle ou totale. La délactonisation consiste en l'ouverture des cycles lactones (formule (2)), ce qui libère le groupement acide carboxylique.
- une estérification du groupement acide carboxylique par des alcools dont la structure et la masse moléculaire constituent également des paramètres d'ajustement des propriétés. Par exemple, selon le brevet US4297340, le HLB varie de 6 (tensio-actif lipophile) à plus de 20 (tensio-actif très hydrophile) lorsque l'alcool employé pour l'estérification possède un nombre d'atomes de carbone qui passe de 18 (alcool stéarylique) à 1 (alcool méthylique).

Il faut bien noter que les sophorosides sont, à la fois, entièrement biodégradables et non toxiques, contrairement aux tensio-actifs généralement utilisés dans le domaine technique de la présente invention, qu'ils soient ioniques, par exemple les sulfonates d'alkylaryle, ou non ioniques, par exemple, les dérivés polyéthoxylés. Ces caractéristiques représentent un avantage très intéressant vis-à-vis des problèmes écologiques.

L'invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture du texte ci-après, de la description d'expérimentations nullement limitatives de la portée de l'invention.

La mise en évidence de la capacité de lavage de déblais de forage pollués par des hydrocarbures, par des solutions de sophorosides, se fait suivant les conditions expérimentales décrites ci-après.

Les essais de lavage ont été effectués au laboratoire à 30 °C sur deux sortes de déblais :

- a) des déblais modèles constitués d'une argile (Bentonite Clarsol W 100 fournie par la société Milpark Drilling Fluid Co.) imprégnée d'une huile minérale classique, telle celles utilisées dans la formulation des fluides de forage à base d'huile,
- b) des déblais naturels provenant d'un forage en boue à l'huile.

Le sophoroside utilisé est le produit direct de fermentation, dénommé SO1, et n'ayant subi aucune modification chimique ultérieure. Il contient 46 % en poids de sophoroside sous forme acide (formule (1)) et 54 % en poids de sophoroside sous forme lactone (formule (2)).

Dans un but de comparaison, les tensioactifs non ioniques suivants ont été également testés :

- un alcool éthoxylé ou produit A,
- des nonylphénols éthoxylés ou produits B, ayant des valeurs de HLB comprises entre 8,8 et 16,5.

Les essais ont été effectués selon le protocole suivant :

- 1 gramme de déblais, imprégné par de l'huile, est lavé par 20 ml d'une solution aqueuse de produits de lavage comportant, soit des sophorosides, soit lesdits tensioactifs non ioniques : produits A ou B. L'eau utilisée est une eau de mer reconstituée, proche de l'eau de la Mer du Nord, dont la composition est indiquée ci-

dessous :

Ions	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻⁻	Total
Concent. (g/l)	11,0	0,68	0,33	1,19	19,6	2,80	35,6

Les déblais et la solution sont mélangés par agitation pendant 15 minutes à l'aide d'un barreau magnétique. Le mélange est ensuite centrifugé à 1500 tours/min pendant 15 minutes, pour séparer le déblai de la solution de lavage. Puis, le déblai est rincé avec 10 ml d'eau de mer. Il est ensuite procédé à une seconde centrifugation pour éliminer l'eau de rinçage, suivie d'un second rinçage. Enfin, le mélange est filtré sur filtre Millipore de 8 micromètres d'ouverture de maille.

Sur le cake ainsi récupéré, le dosage de l'huile résiduelle est effectué par la méthode de pyrolyse Rock-Eval (J. Espitalié et al., Revue IFP, 40(5), 563-79 (Sept.-oct. 1985)). Cette méthode consiste à chauffer en programmation de température, sous atmosphère inerte, un petit échantillon de roche de 100 mg environ, afin de déterminer la teneur d'hydrocarbures contenus dans cet échantillon. Ces hydrocarbures sont analysés à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme.

On trouvera ci-dessous le tableau 1 qui donne les résultats du lavage de déblais par une solution de sophoroside dans l'eau de mer :

Tableau 1 : LAVAGE AVEC LA SOLUTION DE SOPHOROSIDE

Concent. en SO1	DEBLAIS MODELES		DEBLAIS NATURELS	
(g/l)	Huile résiduelle (g/kg)	Efficacité (%)	Huile résiduelle (g/kg)	Efficacité (%)
0	56	83	95	40
0,1	11	97		
0,5	11	97		
1,0	10	97	74	53
2,5	18	95	75	52
5,0	6,7	98	73	54
10	16	95	67	58
20	7,5	98		

Tableau 2 : LAVAGE DE DEBLAIS MODELES PAR LE PRODUIT A

Fluide de lavage	Huile résiduelle (g/kg)	Efficacité (%)
Eau de mer	56	83
Eau de mer et Produit A Conc.(g/l)		
0,01	34	90
0,02	27	92
0,05	23	93
0,5	9	97
1,00	11	97
2,50	23	93
5,00	20	94
10,0	71	79

Tableau 3: LAVAGE DE DEBLAIS REELS PAR LES PRODUITS A ET B

Fluide de lavage	Huile résiduelle (g/kg)	Efficacité (%)
Eau de mer	95	40
Eau de mer et Produit A Conc. (g/l)		
0,50	98	38
1,00	100	37
Produits B (HLB) Conc. : 1 g/l		
B1 (8,8)	74	53
B2* (10,8)	84	47
B3 (12,2)	114	28
B4 (13,3)	93	42
B5 (16,5)	87	45

* La concentration est de 0,5 g/l.

Dans le cas des déblais modèles, la quantité d'huile initiale mesurée est d'environ 330 g/kg.

Dans le cas des déblais naturels, la quantité d'huile initiale mesurée est d'environ 160 g/kg.

L'efficacité est le rapport, exprimé en pourcentage, entre la quantité d'huile retirée des déblais par lavage et la quantité d'huile initiale dans les déblais considérés.

Par comparaison et pour apprécier l'efficacité de la solution SO1, on trouvera dans le tableau 2 ci-dessus, les résultats du lavage de déblais modèles par de l'eau de mer reconstituée, et une solution de produit A dans l'eau de mer pour différentes concentrations du produit.

Le tableau 3 ci-dessus donne les résultats de lavage de déblais réels, par de l'eau de mer, par une solution de produit A suivant deux concentrations dans l'eau de mer et par des solutions de produits B : B1-B2-B3-B4 et B5 ayant respectivement les valeurs de HLB suivantes : 8,8-10,8-12,2-13,3 et 16,5.

Ces résultats expérimentaux mettent en évidence la capacité d'une solution aqueuse de sophoroside SO1 de laver des déblais pollués par des hydrocarbures. On note que l'efficacité de la solution de SO1 est bonne par rapport à des produits conventionnellement utilisés dans la profession.

De plus, après lavage, les solutions contenant des sophorosides montrent une vitesse de séparation, par simple décantation entre l'huile et la solution initiale, plus grande en comparaison avec celle des solutions contenant le produit A ou B. Cette qualité est très intéressante pour obtenir un bon rendement du processus de lavage et une ré-utilisation optimale du fluide de lavage.

Compte tenu de ce qui a été dit plus haut sur les possibilités d'optimiser le mélange et la structure des sophorosides pour obtenir des propriétés définies, l'usage de telles solutions présente une grande adaptabilité aux types de pollution, ainsi qu'aux genres de solides pollués.

Les solutions de lavage contenant des sophorosides, selon l'invention, peuvent avoir des formulations comportant d'autres composés, par exemple des solvants, des floculants ou même d'autres tensioactifs.

En effet, l'addition dans la solution d'un solvant, par exemple du type cyclohexane ou hexane, ou équivalents, favorisera le nettoyage des déblais :

- en diminuant la viscosité de l'huile imprégnant les particules solides et en facilitant ainsi l'action détergente,
- en accélérant la décantation de l'huile lors de la phase de séparation entre l'huile et la solution de lavage.

Les concentrations volumiques en solvants peuvent être entre 10 et 20 % du volume total de la solution.

L'addition, dans la solution de lavage, de floculants des particules fines argileuses est également préconisée. En effet, les déblais de nature argileuse ne se dispersent pas ou peu dans le fluide de forage à base d'huile. Par contre, en contact avec la solution aqueuse de lavage, ils ont en général tendance à réagir et à gonfler. Il est bien connu que ce gonflement provoque la déstabilisation et la dispersion des particules solides. Cette dispersion est défavorable pour le nettoyage car elle augmente la surface spécifique desdites particules. Les produits floculants ont donc pour rôle notamment d'éviter la dispersion des particules, ce qui facilite le nettoyage et dans le même temps la séparation des solides de la phase liquide. Ces produits peuvent être par exemple des polymères du type polyacrylamide anionique ou cationique, des polyoxydes d'éthylène, des sels minéraux ou des sels d'ammonium quaternaire.

La mise en oeuvre du procédé selon l'invention peut comporter notamment les étapes suivantes :

1) Séparation des particules solides (déblais) du fluide de forage (phase liquide polluante) par décantation, tamisage, centrifugation, cyclonage ou tout autre système de séparation mécanique. Dans les opérations de forage, cette étape est effectuée par l'installation de l'appareil de forage affectée aux traitements mécaniques des fluides de forage pour extraire les déblais de ces fluides.

2) Lavage de la phase solide ainsi extraite par immersion dans un volume approprié de solution de lavage et mélange dans un bac de lavage.

3) Séparation, lorsque le temps d'action de la solution de lavage est atteint, des solides lavés de la solution de lavage par passage sur un tamis vibrant.

La phase solide récupérée peut être rejetée si elle est suffisamment propre, ou soumise à nouveau lavage (deuxième étape).

La phase liquide est alors constituée notamment par la solution de lavage, du fluide polluant et de particules fines de solides.

4) Elimination des particules fines de cette phase liquide, par exemple par centrifugation.

Ces particules peuvent être ensuite rejetées si elles sont suffisamment propres ou subir un traitement supplémentaire par filtration, procédé industriel connu dans le domaine du nettoyage des déblais.

5) Décantation et/ou une centrifugation de la phase liquide résultant de l'opération précédente pour séparer le fluide polluant de la solution de lavage.

La solution de lavage est ensuite recyclée dans le bac de lavage de l'étape 2. Le fluide polluant est soit stocké, soit recyclé dans le fluide de forage.

On ne sortira pas du cadre de cette invention, si le procédé est appliqué au nettoyage de sables ou de graviers pollués par des hydrocarbures rejetés soit par des puits pétroliers en éruption, soit par des moyens

de stockage ou de transport. En effet, l'efficacité du procédé selon l'invention n'est pas liée à la taille ou la nature des particules solides polluées par des hydrocarbures.

5 **Revendications**

1) Procédé de nettoyage de particules solides imprégnées par un fluide polluant comportant des hydrocarbures, caractérisé en ce que l'on met en présence lesdits solides avec une solution de lavage comportant des sophorosides.

10 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits solides sont des déblais de forage.

3) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite solution comporte des sophorosides dans une concentration comprise entre 0,1 à 30 g/litre.

4) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution de lavage comporte au moins un autre composé adapté à une des fonctions suivantes : ajuster le pH de la solution, solubiliser les hydrocarbures, inhiber le gonflement et/ou la dispersion des particules solides.

15 5) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on sépare les solides nettoyés de ladite solution de lavage par au moins un des moyens suivants : décantation, tamisage, centrifugation, filtration ou cyclonage.

20 6) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on sépare ladite solution de lavage dudit fluide polluant par décantation et/ou centrifugation.

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 0673

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	US-A-4 216 311 (SHIGEO INOUE ET.AL.) * colonne 5, ligne 46 - ligne 68 * * colonne 6, ligne 1 - ligne 35 * ---	1	C11D1/66
P,A	EP-A-0 499 434 (UNILEVER PLC ET AL.) -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C11D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 10 JUIN 1993	Examinateur PELLI-WABLAT B.
<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 : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 01.82 (P0402)