

Sommaire

| | |
|---|----|
| LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS | 3 |
| INTRODUCTION..... | 4 |
| CHAPITRE I : TECHNIQUES DE RECUPERATION DU PETROLE BRUT | 6 |
| I-1- Production du pétrole | 6 |
| I-1-1- L'exploration..... | 6 |
| I-1-2- Le forage | 6 |
| I-1-3-La récupération du pétrole | 7 |
| I-2-Différentes méthodes de la récupération assistée : | 8 |
| I-2-1-La méthode thermique : | 8 |
| I-2-2-La méthode par gaz : | 8 |
| I-2-3-Processus chimique : | 9 |
| CHAPITRE II : LES CONCEPTS DU PROCESSUS ASP | 10 |
| II-1- Drainage du pétrole (loi de Darcy) : | 10 |
| II-2- La tension interfaciale (IFT) : | 12 |
| II-3- La mouillabilité : | 13 |
| II-4-La capillarité | 14 |
| II-5- Inondation et imbibitions | 15 |
| CHAPITRE III : TENSIO-ACTIFS, MICELLES ET MICROEMULSIONS | 16 |
| III-1-Surfactant..... | 16 |
| III-2- Micelles et Microémulsions : | 18 |
| CHAPITRE IV : ROCHE-RESERVOIR ET RETENTION DES TENSIO-ACTIFS..... | 21 |
| IV-1- Caractéristiques d'une roche-réservoir..... | 21 |
| IV-2- Définition de l'adsorption | 23 |
| IV-2-1-Différents types d'adsorption : | 23 |
| IV-2-2-Les isothermes d'adsorption | 24 |
| IV-2-3-Modèles cinétiques..... | 24 |
| IV-2-4- Modèles d'isothermes d'adsorption | 25 |
| IV-3-Phénomène de rétention des TA..... | 26 |
| IV-3-1-Adsorption du tensioactif sur la roche-réservoir : | 26 |
| IV-3-2-Précipitation des tensioactifs..... | 27 |
| IV-3-3-Rétention par la phase piégée : | 27 |
| CHAPITRE V : MATERIELS ET METHODES | 29 |
| V-1-Méthodologie générale : | 29 |
| V-2-Produits utilisés : | 31 |
| V-2-1-Agents de récupération : | 31 |
| V-2-2-Effet de salinité : | 32 |
| V-2-3-La phase organique : | 32 |
| V-2-4-Effet de pH : | 32 |
| V-2-5- Roches-réservoirs : | 33 |
| V-3-Méthodes : | 34 |
| V-3-1-Mise en œuvre de l'adsorption : | 34 |

| | |
|---|----|
| V-3-2-Caractérisation des roches de réservoirs : | 36 |
| V-3-3-Caractérisation des surfactants (SDS, SDBS) : | 37 |
| V-3-3-1-Détermination de la concentration micellaire critique (CMC) : | 37 |
| V-3-3-2-Mesure de la tension interfaciale : | 38 |
| CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSIONS..... | 40 |
| VI-1-Caractérisation des tensioactifs : | 40 |
| VI-1-1-Détermination de la concentration micellaire critique avec force ionique : | 40 |
| VI-1-2- Résultats de tensiométrie et conductimétrie..... | 43 |
| V-1-3-Mesure de la tension interfaciale : | 45 |
| VI-1-2-Conclusion : | 47 |
| VI-2-Résultats d'adsorption : | 48 |
| VI-2-1-Etude de la cinétique : | 49 |
| VI-2-1-1- Validation des modèles cinétiques..... | 52 |
| a) Modèle de pseudo premier ordre..... | 52 |
| b) Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre | 52 |
| VI-2-2- Etude des isothermes d'adsorption | 54 |
| VI-2-2-1-modélisation des isothermes : | 56 |
| VI-2-2- Conclusion : | 60 |
| CONCLUSION GENERALE | 61 |
| Perspectives | 62 |
| Bibliographie..... | 63 |
| ANNEXE I | 66 |
| ANNEXE III | 68 |

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

T.A : tensioactifs.

T.A.A : tensioactif anionique.

ASP : alkali surfactants polymères process.

CMC : concentration micellaire critique (mol/l).

TIF : tension interfaciale (dyne/cm).

T.S : tension superficielle γ (dyne/cm).

EOR : enhanced oil recovery. (recuperation assistée du pétrole)

H/E: huile/eau, O/W : oil/water

E/H : eau/ huile, W/O : water/oil.

RAP : récupération assistée du pétrole.

C_0 : concentration initiale. (mol/L)

C_r : concentration résiduelle. (mol/L)

Q_e : quantité adsorbé à l'équilibre. (mmol/g)

INTRODUCTION

Le pétrole est une source d'énergie vitale pour le monde et il le restera vraisemblablement pour de nombreuses décennies à venir, et ce, même selon les hypothèses les plus optimistes quant à la croissance des sources d'énergies de remplacement. La plupart des pays sont touchés de façon significative par l'évolution du marché pétrolier (l'Algérie), que ces derniers soient producteurs ou consommateurs, ou bien les deux. En 2008, le pétrole comblait environs 34% des besoins énergétiques du monde, et à l'avenir le pétrole devrait continuer de constituer un élément dominant du panier mondial d'énergies [1].

Il est important de rappeler qu'en moyenne, seul un tiers du volume de pétrole contenu dans les réservoirs, est aujourd'hui récupéré grâce au deux premières techniques de récupération (primaire et secondaire). Or 1% de récupération supplémentaire du pétrole, sur l'ensemble des gisements, correspond à une année de consommation mondiale. Grâce à la technologie de la récupération assistée du pétrole (RAP), il est possible d'augmenter le rendement de récupération de plus de 60%, contrairement aux années 70 ou seulement 20 à 30% du gisement étaient épuisés [2].

A cause du faible rendement de récupération des deux premières techniques (primaire et secondaire), dû au problème de l'existence des forces capillaires importante qui piègent l'huile dans les pores de la roche-réservoir, et le mauvais balayage de cette dernière ainsi que la demande mondiale en terme d'énergie qui demeure en forte croissance, ont poussé les recherches à remédier à ces problèmes, afin d'augmenter le rendement de la récupération du pétrole. Depuis quelques années, trois principales techniques de RAP, ont été mises au point, qui ont prouvé leur efficacité, et qui consiste à injecter des substances ou bien de l'énergie afin d'améliorer la récupération, parmi ces techniques, la méthode chimique appelée aussi processus ASP (alkali surfactant and polymères process), qui a pour but d'améliorer la récupération en injectant de l'eau avec une certaine teneur en tensioactifs et en polymères alcalins dans la roche-réservoir, cette méthode permet de manière générale, de réduire la tension interraciale de manière considérable, entre la saumure et l'huile brut et de dégager l'huile piégée dans la roche réservoir, en réduisant les forces de capillarité dans les pores, ainsi que l'amélioration du balayage spatiale, par la réduction du rapport de mobilité entre les deux fluides.

Cependant comme tout autre procédé, le processus ASP présente quelques inconvénients économiques, dus à la perte des surfactants par rétention, ou bien par le phénomène d'adsorption dans la roche-réservoir. Certes il n'est pas économique d'injecter une très grande quantité de surfactants et de polymères dans les gisements, il est donc nécessaire de trouver le bon compromis entre une efficacité de récupération maximale, contre une quantité de polymères et de tensioactifs injectés raisonnable, pour optimiser ce rapport il est donc nécessaire de sélectionner le surfactant optimal (récupération maximale et perte minimale).

CHAPITRE I : TECHNIQUES DE RECUPERATION DU PETROLE BRUT

I-1- Production du pétrole

La production du pétrole passe généralement par trois étapes principales : l'exploration, le forage et en fin la récupération du pétrole.

I-1-1- L'exploration

Actuellement, les études sismiques constituent la plus importante méthode de recherche du pétrole. On sait que les ondes sismiques se propagent à des vitesses différentes selon la constitution du sol. Comme les ondes du son ou de la lumière, les ondes sismiques sont réfractées ou réfléchies lorsqu'elles passent d'une formation rocheuse à une autre.

La méthode sismologique consiste à envoyer dans le sol des vibrations sous forme de minuscules tremblements de terre. Les ondes sismiques réfractées et réfléchies sont enregistrées par des géophones, appareils de mesure ultrasensibles. Des ordinateurs performants traitent les données et fournissent une image tridimensionnelle [3] du sous-sol géologique.

I-1-2- Le forage

La plupart des puits sont forés verticalement au moyen d'un trépan suspendu à un train de tiges de forage. La tige qui se trouve au niveau du sol est mue par la table de rotation qui met en mouvement le trépan. A une certaine profondeur, on met en place les tubes de cuvelage pour stabiliser le forage. La pression du puits pourrait faire jaillir le pétrole et le gaz à la surface (blow-out). C'est pourquoi, on équipe le forage d'un bloc d'obturation du puits (BOP), comme dispositif de sécurité indépendant [3].

Un liquide de curage injecté dans le train de tiges ressort par les orifices du trépan et remonte à la surface en entraînant les débris rocheux. Ces derniers donnent des indications sur la

nature des roches traversées. Ce liquide refroidit et lubrifie en même temps l'outil de forage et, par la pression qu'il exerce, prévient les infiltrations d'eau et les fuites de pétrole.

Le liquide de curage remonté à la surface est alors débarrassé des déblais qu'il contient, puis réinjecté dans le train de tiges.

I-1-3-La récupération du pétrole

Les techniques d'exploitation d'un gisement pétrolier sont classées en trois grandes étapes :

a) Récupération primaire :

En générale, la pression à l'intérieur des réservoirs géologiques suffit à pousser les hydrocarbures vers la surface à travers le puit de production. La production naturelle des puits par décompression naturelle est d'environ 10% [4] du contenu. Dans les meilleures conditions d'exploitation, 25% des hydrocarbures au maximum peuvent être ainsi extraits, car la pression diminue peu à peu jusqu'à devenir insuffisante. C'est pourquoi, très vite apparue la nécessité d'injecter dans ces gisement de l'énergie afin d'avoir une meilleure récupération.

b) Récupération secondaire :

Les procédés secondaires consistent en l'injection dans un puit du gaz ou de l'eau afin de pousser le pétrole et de récupérer la fraction qui n'a pas été produite par les procédés de récupération primaire. L'existence des forces capillaires importantes qui piègent l'huile dans les pores de la roche-réservoir et le mauvais balayage de cette dernière (l'eau étant plus mobile que l'huile), font que ces méthodes présentent des rendements de récupération faible 25 à 40% au maximum (peu d'huile sera mobilisée) [4].

c) Récupération tertiaire :

Appelée aussi récupération assistée. Elle peut regrouper toutes les méthodes et les techniques de récupération autres que la production naturelle. Un procédé de récupération assistée est d'autant plus efficace qu'il permet un accroissement de récupération plus important par rapport au simple drainage naturel avec un rythme d'exploitation économique acceptable.

La récupération assistée n'intéresse pas les gisements de gaz, mais elle concerne une récupération supplémentaire d'hydrocarbures liquides et généralement assez lourde.

La récupération avec l'injection dite classique ou secondaire est imparfaite pour deux raisons techniques [4]:

- Balayage incomplet de l'espace du réservoir (piégeage macroscopique)
- Piégeage de l'huile résiduelle par capillarité dans les zones balayées (piégeage microscopique).

Toute recherche de procédés plus efficaces devra donc répondre aux impératifs suivants :

- Amélioration du balayage spatiale, par la réduction du rapport de mobilité entre les deux fluides.
- Réduction ou mieux élimination des forces capillaires par l'obtention de la miscibilité des deux fluides.

Le procédé sera encore plus performant si l'on peut agir sur ces deux phénomènes.

I-2-Différentes méthodes de la récupération assistée :

Selon les propriétés physiques et chimiques de l'huile résiduelle ainsi que du type de gisement il existe trois processus de récupération assistée.

I-2-1-La méthode thermique :

Elle consiste à récupérer le pétrole résiduel en injectant de l'eau ou bien un courant de gaz à haute température, cette méthode a pour but de réduire la viscosité du pétrole et de faciliter ainsi son écoulement vers la surface, elle permet un très bon balayage du réservoir, elle est utilisée pour les coupes de pétrole, cependant elle est moins avantageuse pour récupérer les coupes pétrolières légères [5].

I-2-2-La méthode par gaz :

Particulièrement par le dioxyde de carbone, elle permet d'atteindre un rendement de récupération significatif. La méthode par gaz appelée aussi la méthode par solvant ou bien le processus de miscibilité est utilisé surtout pour les réservoirs à faible perméabilité, pression

élevée et pour les coupes pétrolières légères, cependant cette méthode n'est pas attractive si le réservoir est à une faible pression et qu'il est difficile de trouver un supplément de gaz [6].

I-2-3-Processus chimique :

La méthode chimique incluant ; le processus par polymères, l'inondation en tensioactif ainsi que l'inondation en mousse etc., permet de réduire la tension interfaciale entre la saumure et le pétrole, d'augmenter la mouillabilité, former des microémulsions ainsi que de contrôler la mobilité [7]. Cette méthode est considérée comme étant la plus prometteuse pour les années à venir.

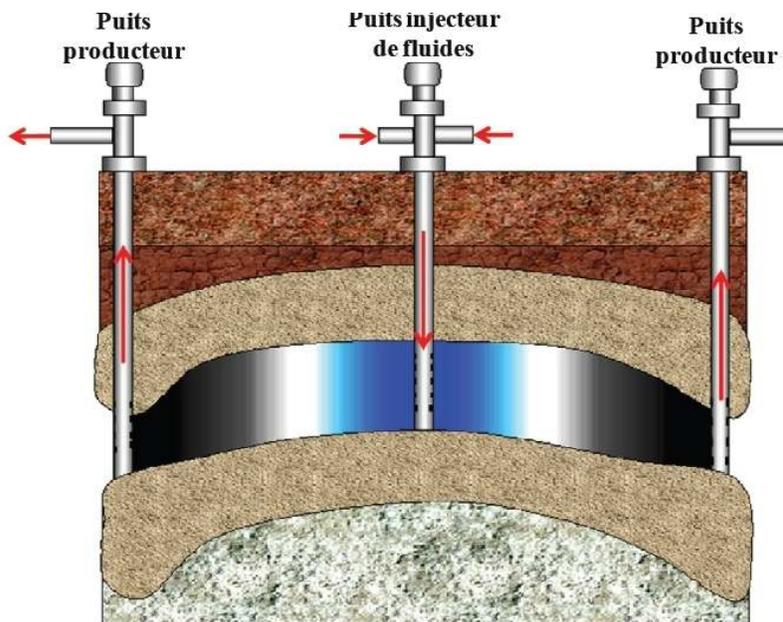


Figure I.1 : représentation schématique de l'injection d'eau dans le réservoir d'hydrocarbures

CHAPITRE II : LES CONCEPTS DU PROCESSUS ASP

Les différents concepts cités ci-dessous régissent de manière générale le processus de récupération par la méthode chimique (ASP process), elles sont d'une importance capitale car elles englobent tous les phénomènes intervenant lors du processus à la fin ainsi qu'au début de ce dernier.

II-1- Drainage du pétrole (loi de Darcy) :

Au milieu du XIX^e siècle l'ingénieur H. Darcy fut chargé de l'alimentation en eau potable de la ville de Dijon. Il fit passer l'eau d'une source dans une couche de sable. Pour dimensionner les installations hydrauliques, il détermina empiriquement la loi qui relie le débit volumique du fluide D à travers une section A de la couche en fonction de la chute de pression ΔP sur une longueur L de la couche. De nos jours elle s'écrit :

$$D = A \cdot \left(\frac{k}{\eta}\right) \cdot \left(\frac{\Delta P}{L}\right) \quad (\text{II.1})$$

K : est la perméabilité de la roche. Elle est homogène à une surface et se mesure en darcy, $1 \text{ d} = 1 \text{ MPa}\cdot\text{s}/\text{m}^2$. Elle dépend de la taille des canaux, surtout des étranglements, ainsi que de leur tortuosité. Elle varie de moins de 1 md à plus de 10 d dans le cas des champs pétroliers. Au sein d'une même roche, il existe des différences qui peuvent atteindre cette variation (cas des carbonates parcourus par un réseau de failles ouvertes dans une matrice peu perméable). La relation entre porosité et perméabilité n'est pas évidente (cas de la pierre ponce imperméable mais très poreuse), même si pour un même type de roche il peut exister une corrélation. La matrice de la roche carbonatée fissurée bien que peu perméable concentre l'essentiel de la porosité en général.

η : représente la viscosité dynamique des fluides dans les conditions de la roche, elle est exprimée en $\text{MPa}\cdot\text{s}$ (ou centipoise).

Tableau II.1 : représentation de la viscosité dynamique pour quelques fluides

| fluides | gaz | eau | pétrole | Pétrole (lourd) |
|-----------------|------------|---------|---------|-----------------|
| η (MPa.s) | 0.015-0.03 | 0.3-0.7 | 0.2-80 | 100 |

Elle dépend de la composition du fluide et de la température de la roche et donc de sa profondeur. Le facteur de proportionnalité k/η est appelé mobilité du fluide dans la roche. La loi de Darcy est une loi macroscopique c'est à dire valide sur des dimensions très supérieures à celles des pores. La taille des canaux dans la roche est tellement faible que les écoulements y sont en général laminaires et dominés par la viscosité plutôt que l'inertie.

La vitesse des fluides, moins d'un mètre par jour, est ainsi proportionnelle au gradient de pression le long du canal, ce qui explique ce comportement au niveau macroscopique. Les effets capillaires sont négligés ou tenus en compte dans la valeur de la mobilité. En effet, on introduit un facteur correctif à la perméabilité absolue de la roche pour chaque fluide lorsque les pores contiennent différents fluides non miscibles. Comme un écoulement diphasique en milieu poreux est plus lent que l'écoulement dans les mêmes conditions mais avec une seule des phases, ce facteur est inférieur à 1.

Pour un puits pétrolier de forme cylindrique avec un diamètre de 20 cm environ, après un régime, la loi s'écrit :

$$P = P_s(t) - P_F(t) = \frac{D_F \eta}{2\pi k h} \cdot \left(\ln \left(\frac{R}{a} - \frac{3}{4} \right) \right) \quad (\text{II.2})$$

Dans le cas d'un régime pseudo permanent où les pressions décroissent de manière identique au cours du temps, et :

$$\Delta P = P_c - P_F = \frac{D_F \eta}{2\pi k h} \cdot \ln \left(\frac{R}{a} \right) \quad (\text{II.3})$$

Dans le cas d'un régime permanent où la pression loin du puits P_G reste constante.

h représente la longueur du forage traversant la roche. Elle est de l'ordre de plusieurs mètres pour un puits vertical. P_s est la pression des fluides dans la roche lorsque le puits est fermé. P_F est la

pression dans le puits au niveau de la roche (condition de fond F). R est le diamètre de l'aire drainée autour du puits. On définit l'index de productivité du puits IP comme $D_F / \Delta P$. La pression de fond peut être suffisante pour que le pétrole jaillisse en surface. Il est alors nécessaire de réduire le débit. Sinon un système d'aspiration ou de refoulement est installé dans le puits (pompes ou injection de gaz). Progressivement D_F va diminuer soit par perte de pression soit par réduction de l'aire drainée.

Le moteur du drainage du pétrole, qui limite la chute de pression voire le maintient, est l'expansion ou l'avancée des fluides dans la roche. En l'absence de zones de gaz ou d'eau le mécanisme de drainage est faible, moins de 10 % de l'huile est récupérée du fait du faible coefficient de compressibilité isotherme de l'huile (10^{-4} à $4 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$). La présence de gaz dissous améliore cette expansion. Mais en dessous de la pression de bulle, le gaz est libéré dans les pores, réduisant la perméabilité effective du pétrole. La baisse de pression s'accompagne aussi de l'expansion de l'eau interstitielle et de la roche.

Cependant leur coefficient de compression est au moins aussi faible que celui de l'huile (si on excepte des roches de craie dont l'effondrement peut provoquer une subsidence de plusieurs mètres en surface). La présence de gaz libre au dessus ou d'eau dans un aquifère peut permettre une meilleure récupération s'ils représentent un volume important et sont mobiles, en particulier pour l'eau dont le coefficient de compression est faible. Cet apport au drainage peut être augmenté par injection d'un des deux fluides ou des deux [8].

II-2- La tension interfaciale (IFT) :

La tension interfaciale (IFT) est une force par unité de longueur parallèle à l'interface, c'est à dire, perpendiculaire à la densité locale ou dans un gradient de concentration [9]. Elle est également définie comme étant l'énergie libre en excès par unité de surface dans l'approche thermodynamique. Les deux définitions, de l'énergie par unité de surface et de la force par unité de longueur, sont des dimensions équivalentes. L'explication qualitative de la tension interfaciale est liée au stress anisotrope de traction dans la région interfaciale. La tension interfaciale peut être changée par la température, la salinité, etc. les surfactant peuvent produire des baisses significatives de la tension interfaciale.

L'équation (II.4) est l'équation de Young-Laplace qui est la base des mesures de la tension interfaciale par différentes techniques telles que la méthode de la bulle sessile (sessile bubble method), méthode de la goutte pendante, ou bien la méthode de la goutte tournante (spinning drop method).

$$P_A - P_B = -2H \sigma \quad (\text{II.4})$$

Avec P_A et P_B la pression dans les deux phases, $2H$: la courbure moyenne de l'IFT.

σ : représente la tension interfaciale (IFT) des deux fluides.

II-3- La mouillabilité :

La mouillabilité dans le cas d'une roche réservoir est définie comme étant la préférence d'un liquide à s'étaler ou à adhérer à une surface solide en présence d'autres fluides non miscibles [10]. La mouillabilité du système pétrole brut-saumure-roche peut avoir un impact significatif sur le débit lors de la récupération du pétrole, et sur le volume et la distribution de l'huile résiduelle dans la roche [11]. La Mouillabilité dépend de la composition minérale de la roche réservoir, les propriétés physique et chimique de l'huile et de l'eau, la saturation en eau initiale, ainsi que la température. Elle peut être quantifiée en mesurant l'angle de contact de l'huile et l'eau sur la surface de la roche minérale ou en mesurant les caractéristiques des bouchons de base soit d'une imbibition Amott ou un test USBM. Les tests d'angle de contact de mouillabilité sont largement utilisés. La figure II.1 illustre la répartition de la force pour les essais angle de contact. L'angle de contact d'équilibre est défini par l'équation II.5.

$$\sigma_{ow} \cos\Theta = \sigma_{os} - \sigma_{ws} \quad (\text{II.5})$$

Avec : Θ : angle de contact à l'équilibre

σ_{ow} : la IFT entre l'huile et la saumure

σ_{os} : la IFT entre l'huile et le substrat

σ_{ws} : la IFT entre la saumure et le substrat

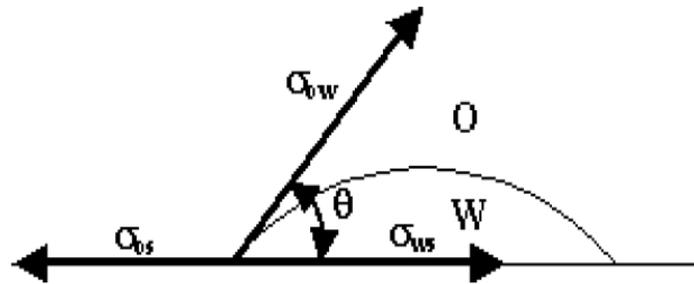


Fig. II.1 : représentation de la répartition des forces pour l'essai d'angle de contact

L'angle de contact est mesuré par la phase de l'eau, lorsque l'eau est la phase de déplacement. L'angle de recul est à l'opposé: c'est l'angle de contact mesuré par la phase de l'eau lorsque l'eau est en déplacement.

Les réservoirs pétroliers sont généralement de mouillabilité intermédiaire [12].

II-4-La capillarité

La pression capillaire est la caractéristique la plus fondamentale roche / fluide dans les écoulements multiphasiques. Elle est définie comme étant la différence entre les pressions dans le non-mouillage et le mouillage des phases que l'équation II.6 montre. elle est liée à la tension interfaciale, la mouillabilité est la courbure des frontières entre les différentes phases homogènes. En utilisant l'équation de Young-Laplace, la pression capillaire pour un tube circulaire peut être calculée par l'équation II.7, en supposant une interface sphérique:

$$P_C = P_{nw} - P_w \quad \text{(II.6)}$$

$$P_c = 2\sigma \cos\theta / R \quad \text{(II.7)}$$

Avec : P_c : pression capillaire,

P_{nw} : pression dans la partie non mouillé,

P_w : pression dans la phase mouillée,

σ : tension interfaciale entre les deux fluides,

θ : angle de contact mesuré dans la phase mouillée,

R : rayon du tube,

II-5- Inondation et imbibitions

L'inondation est la technique utilisée qui permet d'augmenter le rendement de récupération du pétrole dans les roches-réservoirs par injection d'eau ou d'autres solutions, tel que les solutions alcalines, les solutions en surfactants etc., qui permet de pousser le pétrole brut pour une meilleure récupération. L'inondation en eau est aussi connue sous le nom de récupération tertiaire. Le gradient de pression est la force motrice qui permet le déplacement de la solution injectée.

L'imbibition est un processus de flux de fluide qui permet l'augmentation de saturation de la phase de mouillage et la baisse de saturation de la phase de non-mouillage. Il est également défini comme le processus d'augmentation de la saturation en phase de mouillage dans un milieu poreux. L'imbibition spontanée correspond à une imbibition sans pression extérieure qui permet la pénétration de l'eau dans les pores de la roche. Durant le processus de l'inondation dans les réservoirs humides, l'eau est spontanément adsorbée dans les pores de la roche-réservoir permettant ainsi le déplacement de l'huile [12].

CHAPITRE III : TENSIO-ACTIFS, MICELLES ET MICROEMULSIONS

Les agents de surface, habituellement appelé comme tensioactifs (surfactants), ont au moins un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe dans la même molécule. En raison de ce caractère qui peut faire baisser considérablement la tension interfaciale et modifier les propriétés de mouillage ainsi que la dispersion (la solubilisation) de l'huile dans l'eau (microémulsion), les tensioactifs sont considérés comme de bons agents de récupération assistée du pétrole depuis les années 1970 [13]. Le coût des surfactants est le principal facteur limitant et empêchait l'utilisation du processus de tensio-actif dans la récupération par méthode chimique, certes pour une utilisation optimales de ces agents il faudrait limiter au maximum les pertes de ces derniers par rétention dans la roche-réservoir.

III-1-Surfactant

Les surfactants sont énergétiquement favorable pour être situé à l'interface de deux phases (la phase aqueuse et la phase organique) plutôt que dans la phase vrac [9]. Une molécule de surfactant a au moins un groupe hydrophile et au moins un groupe hydrophobe. La molécule d'agent tensio-actif est généralement présentée par un symbole de «têtard». Alors que la partie hydrophile est généralement appelé la tête, la partie hydrophobe (chaîne hydrocarbonée en général) est nommé queue. L'hydrophilie d'un tensio-actif est déterminée par la structure de la tête et de la queue, p.ex., la longueur de la chaîne d'hydrocarbures, le nombre de ramification dans la chaîne, etc., et les groupes fonctionnels, par exemple le groupe éthoxylé ou bien un groupe propoxylé etc., les molécules de tensioactifs ont une préférence à s'agglomérer dans une solution sous forme de micelles, pouvant formée ainsi des microémulsions, et des cristaux liquide lyoyrope. Selon la charge du groupe de tête, les tensioactifs sont classés en quatre groupes : anionique, cationique, non ionique et zwitterionique présenté dan la figure III.1.

Les tensioactifs anioniques, comme ceux du savon, sont chargés négativement. Ce sont les tensioactifs les plus utilisés dans le processus de récupération du pétrole en raison de leur adsorption relativement faible dans les grès et argiles, de stabilité et de prix relativement bon marché. Les tensioactifs anioniques auraient une adsorption élevée dans les formations de carbonates Zhang et al. (2006) [16] ont constaté que les carbonates de sodium diminuent

l'adsorption des tensioactifs anioniques sur les minéraux de carbonate, de sorte que la consommation des T.A anionique soit plus faible que dans le cas normal c.à.d. sans la présence de carbonates de sodium. Ainsi cette thèse se concentrera sur l'étude des tensioactifs anioniques (SDS et SDBS).

Les tensioactifs cationiques sont chargés positivement. A cause de leur adsorption très élevée par les surfaces d'argiles et de sable, ils ne constituent pas un choix majeur pour la récupération du pétrole dans les roches réservoir. Toutefois, des recherches avec des tensioactifs cationiques ont été effectuées ces dernières années pour les réservoirs carbonatés.

Les tensioactifs non ioniques ne forment pas de liaisons ioniques. Les groupements d'éther du tensioactif non ioniques forment des liaisons hydrogène avec de l'eau afin que les agents tensioactifs non ioniques présentent des propriétés d'un tensio-actif. Ces produits chimiques tirent leur polarité grâce à une partie riche en oxygène à une extrémité et une grande partie organique à l'autre extrémité de la molécule de tensio-actif. L'oxygène est habituellement dérivé de polymère d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène. Comme dans l'eau, l'oxygène fournit un atome riche en électrons qui donne à toute la molécule responsable d'un site local négatif entièrement polaire et capables de participer à des liaisons hydrogène avec de l'eau. Ces types de tensio-actifs peuvent être de bons candidats pour le processus de récupération par la mousse de CO₂ (la méthode par gaz).

Les tensioactifs amphotères peuvent contenir des charges positives et négatives. Ces tensio-actifs n'ont pas été testés dans la récupération du pétrole.

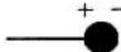
|  Anionics |  Cationics |  Nonionics |  Amphoterics |
|---|--|---|--|
| Sulfonates Sulfates Carboxylates Phosphates | Quaternary ammonium organics, pyridinium, imidazolinium, piperi- dinium, and sulfonon- ium compounds | Alkyl-, Alkyl- aryl-, acyl-, acylamido-, acyl- aminopolyglycol, and polyol ethers Alkanolamides | Aminocarboxylic acids |

Figure III. 1 : Exemple et classification de tensio-actifs (Akstinat, 1981) [39].

III-2- Micelles et Microémulsions :

À très faible concentration, les molécules de tensio-actifs se dispersent sous forme de monomères dans la solution, de sorte que la concentration du monomère est égale à la concentration en tensioactif. En raison de leur caractère amphiphile, les monomères vont s'accumuler et former une monocouche à l'interface de l'eau et des fluides adjacents tels que l'huile ou l'air. Les monomères commencent à s'associer entre eux pour former des micelles lorsqu'on atteint une certaine valeur de concentration en tensio-actifs.

Une Micelle est une agrégation de molécules qui se compose habituellement de 50 ou même plus de molécules de surfactant. La concentration micellaire critique (CMC) est définie comme étant la plus faible concentration au-dessus de laquelle les monomères s'agrègats pour former des micelles. Au dessus de la CMC, l'augmentation de la concentration en tensioactif ne fera qu'accroître la concentration micellaire et ne changera pas beaucoup la concentration du monomère. Une parcelle de la concentration du monomère tensioactif par rapport à la concentration en tensioactif total est représentée par la figure III.2. Dans cette parcelle, les micelles sont simplifiées sous forme de sphères. Cependant, la structure et la taille des micelles ne sont pas statiques et peuvent prendre des formes diverses selon l'ajout d'une solution électrolytique, le type de surfactant utilisé, la température etc.

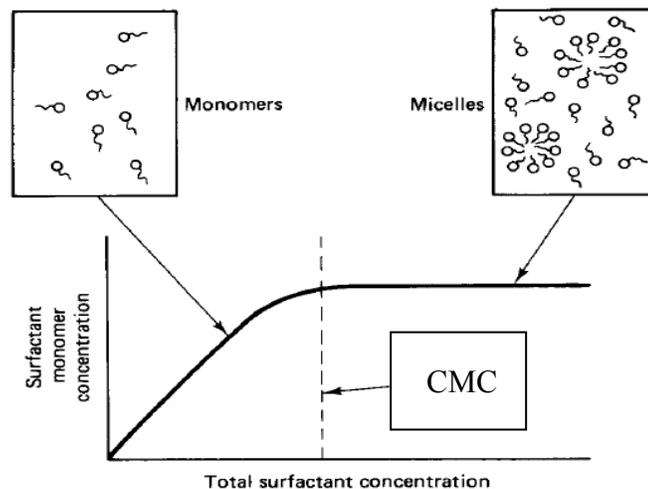


Figure III.2 : définition schématique de la concentration micellaire critique (CMC) (Lake, 1989) [22].

La Concentration micellaire critique (CMC) est l'une des grandeurs les plus importantes pour les solutions de tensioactifs. La tension interfaciale (IFT) de la solution aqueuse d'un agent de surface pur ne change pas beaucoup au-delà de la CMC, alors qu'il va considérablement diminuer avec l'augmentation de la concentration de tensio-actif en dessous de la CMC. Comme la figure III.3 le montre, le brusque changement de la pente de la parcelle est situé à la CMC. En outre, il est constaté que de nombreuses propriétés de solution en vrac, par exemple, la densité, la solubilité, la pression osmotique, la résistance électrique, la lumière diffusée, la détergence, etc., changent dans les environs de la CMC. La température est également très importante pour la formation de micelles. À de très basses températures, les tensioactifs restent principalement dans un état cristallin et sont en équilibre avec de petites quantités de monomère dissous. La CMC peut être atteinte lorsque la température est suffisamment élevée pour qu'il y ait suffisamment de monomères dans la solution.

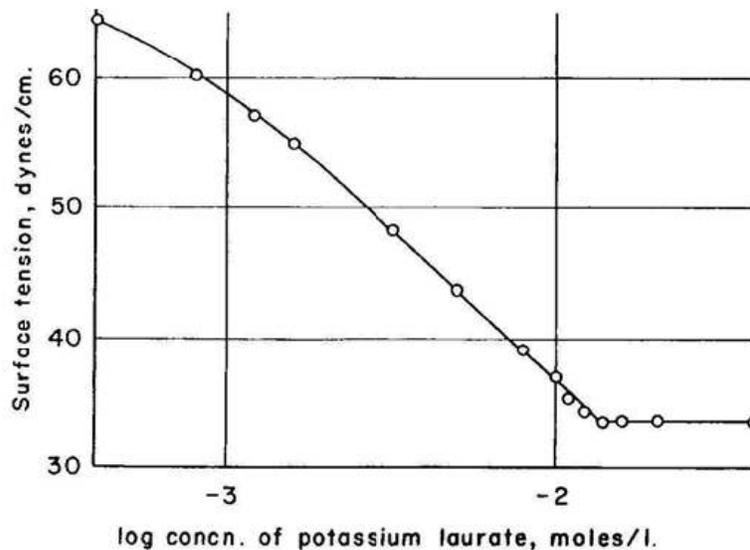


Figure III.3 : la tension interfaciale est fonction de la concentration en surfactant (Miller and Neogi, 1985) [40].

Si le solvant utilisé est l'eau, les solutions en tensioactifs avec des concentrations supérieures à la CMC peuvent dissoudre des quantités nettement plus importante de matières organiques contrairement à l'eau pure, ou à des solutions en tensio-actif avec des concentrations en dessous de la CMC, car l'intérieur des micelles est capable de solubiliser les composés organiques. De même, les micelles dans un solvant hydrocarboné peuvent solubiliser l'eau et

améliorer la solubilité de l'eau dans les solutions hydrocarbonées de manière significative. Quand il ya une grande quantité de matériaux solubilisés, par exemple du type huile dans l'eau ou eau/huile, la solution est souvent appelée une microémulsion.

Une microémulsion est une dispersion thermodynamiquement stable de pétrole et d'eau, qui contient des quantités importantes des deux et qui est stabilisée par des surfactants. Les microémulsions sont généralement des solutions claires, dont le diamètre des gouttelettes est d'environ 100 nanomètres ou moins. La tension interfaciale entre la microémulsion et la phase en excès peut être extrêmement faible. La figure III.4 montre des schémas des différents états des microémulsions.

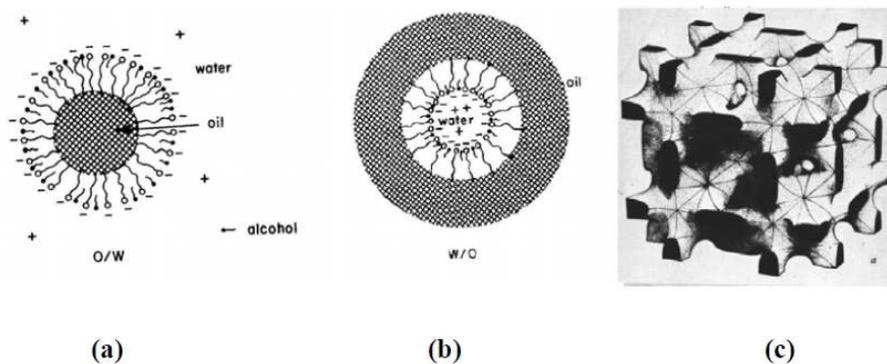


Figure III.4 : représentation de micelles a différent niveau de microémulsion [40]

- (A) Microémulsion hui/eau**
- (B) Microémulsion eau/huile**
- (C) Microémulsion bi continue**

Macro-émulsions, appelés aussi émulsion, sont thermodynamiquement instables contrairement aux microémulsions. Les gouttelettes en suspension finiront par s'agglomérer et / ou s'unir, et la phase dispersée se sépare. La taille de la macroémulsion est habituellement beaucoup plus importante, un micron ou plus, ce qui entraîne une dispersion trouble ou laiteuse. La nature d'une macroémulsion peut dépendre de l'ordre de mélange des ingrédients et de la quantité d'énergie mise en jeu dans le processus de mélange [16].

CHAPITRE IV : ROCHE-RESERVOIR ET RETENTION DES TENSIO-ACTIFS

IV-1- Caractéristiques d'une roche-réservoir

La roche réservoir peut accumuler de l'huile par l'existence d'un piège géologique dans lequel elle se trouve. Le piège le plus connu et le plus répandu est celui de l'anticlinal correspondant à la partie d'un plissement des couches sédimentaires dirigée vers le haut (figure VI.1). La quantité d'huile que peut stocker la roche dépend de la densité de ses interstices et de leur taille [14].

Deux grands types de roches forment l'essentiel des réservoirs d'huile, les grès ou les sables consolidés, et les carbonates. Ce sont deux roches sédimentaires formées à partir de dépôts stratifiés de débris d'érosion ou de restes d'organismes aquatiques, à partir de précipitations chimiques ou encore à partir d'anciennes structures organiques (récifs). Les grès sont constitués de grains de silice plus ou moins compactés lors de l'enfouissement de la roche au cours des âges, et plus ou moins cimentés par des matériaux comme l'argile ou la calcite. L'huile se concentre dans les interstices entre grains. Le volume de pores utiles, ou communicants, représente de 1 à 35 % du volume total de la roche. Les carbonates sont constitués de calcaire (dominé par CaCO_3) et/ou de dolomite (CaCO_3 et MgCO_3). La porosité résulte de vides entre grains mais aussi de fissures et de zones en partie dissoutes ou qui a subi une substitution des atomes de Ca par des atomes de Mg moins volumineux. La taille des vides peuvent varier de quelques mm, voire cm (fissures, zones dissoutes, vides de récifs) à moins de 1 mm. La porosité des carbonates est en général inférieure à 20 % [14].

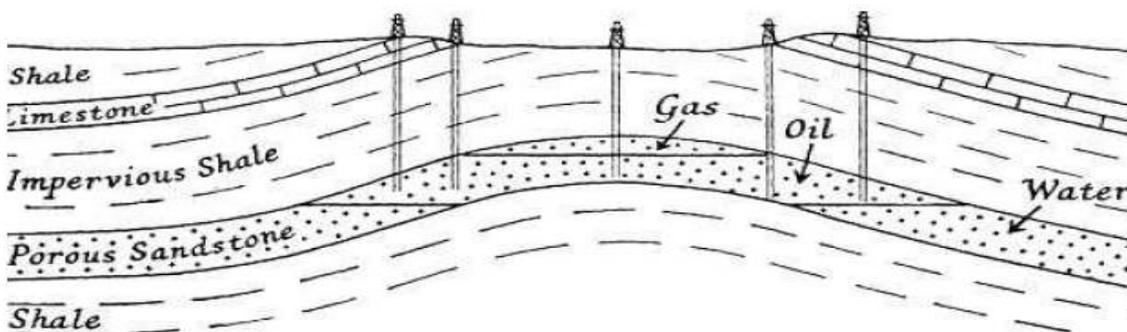


Figure III.5 : roche gréseuse imprégnée d'huile dans un piège anticlinal.

La roche peut contenir de l'eau dans sa partie inférieure et du gaz dans sa partie supérieure. La roche poreuse ne contient pas uniquement de l'huile, mais également de l'eau et parfois du gaz. Par ségrégation gravitaire, les fluides tendent à se répartir verticalement suivant leur densité, avec l'eau dans la partie inférieure.

Les phénomènes capillaires, très présents du fait de l'immiscibilité des fluides et pour une taille de pore inférieure à 10 mm, s'opposent à cet arrangement. La saturation de l'huile dans les pores n'est pas totale et de l'eau est présente, au moins 10 % du volume total des pores. L'eau est en général un meilleur mouillant de la roche que l'huile (sauf pour quelques calcaires). Du gaz peut être aussi présent dans les pores, qui se libère par dégazage lorsque la pression des fluides de la roche diminue. Le gaz, bien que non mouillant et léger, reste bloqué si la taille des pores est très faible dans la direction verticale créant une pression capillaire s'opposant à celle créée par la gravité. Des mouvements de convection dans l'aquifère peuvent également modifier le plan de séparation résultant de la gravité, induisant son inclinaison. Ces fluides sont soumis à une pression et à une température dépendant de la profondeur ainsi que d'autres paramètres comme le gradient géothermique local. Ces grandeurs influent sur les propriétés des fluides, comme la viscosité, la phase..., et jouent ainsi indirectement sur le drainage de l'huile. Avant exploitation la pression est en général fixée par la pression hydrostatique, s'accroissant d'un bar tous les 10 m de profondeur, avec des cas où le gradient est supérieur et peut même atteindre le gradient géostatique, environ 2 bars tous les 10 m. Le gradient géothermique est en moyenne 1° tous les 30 m avec des variations importantes suivant les endroits. La profondeur des gisements exploités va de moins de 100 m à presque 6000 m dans le sous sol. L'estimation du pétrole initialement en place (PIP) nécessite de connaître le volume de la partie de la roche imprégnée par l'huile, le volume de pores utile, la saturation en huile et le taux de dilatation de l'huile entre la surface et le fond (les volumes sont données en condition de surface). La roche a une géométrie complexe et ses caractéristiques ne sont pas homogènes. Les mesures sont de plusieurs natures mais toutes reposent sur le forage de puits de reconnaissance ou délinéation dans la roche [14].

IV-2- Définition de l'adsorption

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de force attractif. Ce champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques Å), mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou liquide situées au voisinage de l'interface. Ce sont des forces qui provoquent la fixation des molécules à l'interface, ce phénomène est appelé adsorption [15].

IV-2-1-Différents types d'adsorption :

a) Physisorption :

Elle est due à de faibles interactions comme les forces d'attraction Van-der-waals qui s'accompagnent d'une faible variation d'énergie de l'ordre de quelques kilocalories par mole. Elle consiste essentiellement en la condensation des molécules sur la surface du solide et elle est favorisée en conséquence par un abaissement de température [16].

b) Chimisorption :

Elle est très spécifique et s'accompagne d'une forte variation d'énergie généralement supérieure à dix kilocalories par mol. Elle se traduit par la formation de liaisons chimiques entre les atomes superficiels et les atomes ou molécules adsorbées.

L'adsorption physique peut se faire en monocouches, tandis que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclue la possibilité de couches multimoléculaire.

Dans le cas de l'étude de la rétention des tensioactifs (TA) sur la roche-réservoir lors de la RAP, la roche est considérée comme étant l'adsorbant et le tensio-actif comme adsorbat, une adsorption liquide sur solide a eu lieu.

Cependant d'autres phénomènes d'adsorption peuvent avoir lieu tels que la collision des particules sur les parois du solide, mais vu la grande difficulté de quantifier ce phénomène a cause d'un temps de résidence et une variation d'énergie extrêmement faible, ceci peut être négligeable devant l'importance de la physisorption et la Chimisorption [16].

IV-2-2-Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent de quantifier les pertes de tensio-actif sur la roche-réservoir à température constante, elles sont représentées graphiquement par la quantité de TA adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (g/g) ou bien par la densité d'adsorption (g/m²) par rapport à différentes proportions solide/liquide.

Plusieurs modèles d'isotherme d'adsorption ont été mis au point (BET, Langmuir, Freundlich etc.), cependant le modèle de Langmuir s'avère suffisant pour déterminer la quantité adsorbée à la saturation de la surface du solide (plateau) [17].

IV-2-3-Modèles cinétiques

Plusieurs modèles ont été testés : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre [Ho et McKay, 1998] [18] et le modèle de diffusion intraparticulaire. Le modèle du pseudo-premier ordre est basé sur la capacité d'adsorption en phase solide. Il est généralement applicable durant les 30 premières minutes du phénomène d'adsorption. Ce modèle peut être exprimé selon l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{IV.1})$$

où k_1 est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min⁻¹), q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (g g⁻¹) et t est le temps (min).

Le modèle du pseudo-second ordre est également basé sur la capacité d'adsorption en phase solide. Il est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type Chimisorption. L'expression du modèle du pseudo-second ordre est la suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{IV.2})$$

où k_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo second ordre (g g⁻¹ min⁻¹).

Le modèle de diffusion intraparticulaire est utilisé afin de déterminer le phénomène limitant le mécanisme d'adsorption. L'expression de ce modèle est :

q_t : est la quantité du composé tensioactif adsorbé à l'instant t .

$$q_t = K_d \cdot t^{0.5} \quad (\text{IV.3})$$

où K_d est la constante de diffusion intraparticulaire ($\text{g g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) et C est une constante (g g^{-1}).

La modélisation obtenue peut présenter une multilinéarité correspondant à l'existence de plusieurs étapes successives dans le phénomène d'adsorption. La première étape, très courte, correspond à une limitation de l'adsorption par la diffusion externe. La seconde étape correspond à l'adsorption progressive du soluté, le phénomène étant alors limité par la diffusion intraparticulaire. La troisième étape correspond à l'obtention d'un état d'équilibre : la concentration en soluté devient très faible, ralentissant le phénomène de diffusion.

IV-2-4- Modèles d'isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles d'adsorption à l'équilibre ont été testés : Freundlich [Freundlich, 1909] [19], Langmuir [Langmuir, 1918] [20] et le modèle de Dubinin-Radushkevich. L'équation de modèle de Dubinin-Radushkevich n'est pas présentée ici.

Le modèle de Langmuir repose sur des hypothèses bien connues (interactions chimiques ou physiques entre les molécules de solutés et les sites vacants de l'adsorbant). Ce modèle peut être exprimé selon l'équation suivante :

$$q_e = q_m \cdot \left(b \cdot \frac{C_e}{1 + bC_e} \right) \quad (\text{IV.4})$$

où q_m est la capacité maximale d'adsorption en monocouche (g.g^{-1}) et b est la constante de Langmuir (L.g^{-1}). Le modèle de Freundlich s'exprime selon l'équation suivante :

$$q_e = K_F \cdot \left(C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \right) \quad (\text{IV.5})$$

ou $1/n$ est l'intensité d'adsorption et K_F est la constante de Freundlich.

IV-3-Phénomène de rétention des TA

L'efficacité du processus de RAP par la méthode chimique dépend de la minimisation du phénomène de rétention des TA sur la roche-réservoir. Les principaux mécanismes du phénomène sont les suivants : adsorption, précipitation, échange d'ions et rétention dans la phase piégée.

IV-3-1-Adsorption du tensioactif sur la roche-réservoir :

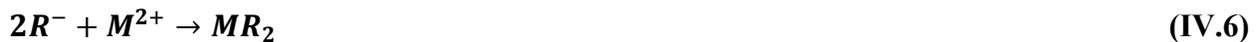
En raison de la minéralogie différente, la plupart des surfaces solides, y compris les roches réservoirs, sont facturés. Bien que la silice puisse être chargée négativement, la calcite, la dolomite ainsi que l'argile peuvent avoir une charge positive sur leur surface à pH neutre. La cause la plus importante de l'adsorption des tensioactifs ioniques sur un solide est souvent l'interaction électrique entre la surface du solide chargée et les ions de tensio-actifs, qui peut être expliquée par la théorie de la double couche électrique [21] Parfois, l'adsorption des surfactant est présenter comme la quantité de tensioactif adsorbé par unité de masse par rapport à l'équilibre de concentration en TA. Il est préférable d'utiliser la quantité de tensioactif adsorbé par unité de surface de solide pour décrire l'adsorption des tensioactifs. Lake (1989) [22] a suggéré que le type d'isotherme d'adsorption de Langmuir pourrait décrire l'adsorption des tensioactifs. L'adsorption des tensioactifs n'augmente pas lorsque la concentration micellaire critique (CMC) de l'agent tensioactif est atteinte. Le modèle d'adsorption de Wesson et Harwell (2000) [21] soutient également cette adsorption de Langmuir, sauf que leur modèle est plus subtile lorsque la concentration en tensioactif est inférieure à la CMC.

La quantité de tensioactif adsorbée dépend du caractère du tensioactif (le type de tensioactif, la structure de la chaîne etc.), les propriétés de la roche (charge de surface), le pH, la détermination du potentiel d'ions en solution ainsi que la salinité. Le pH peut modifier la charge de la surface minérale et par conséquent modifier la quantité adsorbée, la salinité peut aussi modifier le potentiel électrique des sites de surface pour l'adsorption. Par exemple, Glover (1978) [23] a montré que la rétention augmente linéairement avec la salinité à des concentrations faibles en sel et écartée de la linéarité avec rétentions moins élevées au-dessus d'une salinité critique. Hirasaki et Zhang (2002) [24] ont constaté que les ions (CO_3^{2-}) peuvent modifier la charge de

surface et réduire l'adsorption anionique sur la calcite. Grigg et Bai (2005) [25] ont constaté l'ordre décroissant de la densité d'adsorption du tensioactif (CD1045) (mg/g) sur cinq minéraux en poudre qui sont : la montmorillonite, la dolomite, la kaolinite, la silice et la calcite.

IV-3-2-Précipitation des tensioactifs

La forte présence de cations divalents dans la saumure (Mg^{2+} et Ca^{2+}) provoque la précipitation des tensioactifs selon l'équation suivante :



Avec : R^- : le surfactant anionique.

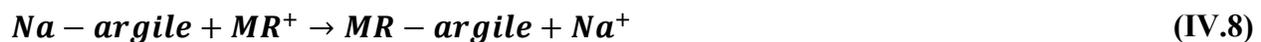
MR_2 : le complexe TA-cation divalent qui a une faible solubilité dans la saumure.

Cette réaction conduit à la rétention des tensioactifs par précipitation. Plusieurs facteurs influencent la précipitation des agents de surface anioniques tels que la valence des cations dans les saumures durs, la concentration en sel, la concentration des tensioactifs, la concentration d'alcool, la température, etc. (**Green et Willhite, 1998**) [6]. La présence de la phase organique peut réduire de manière significative (dans certains cas d'éliminer complètement) la précipitation des tensioactifs. Aussi le précipité doit rivaliser avec les micelles de tensioactifs (**Somasundaran et al. 1979**) [26]. **Celik (1982)** [27] ont prouvé que les précipitations augmente avec la concentration de tensio-actif au dessous de la CMC. Cependant à des concentrations supérieures à la CMC les micelles peuvent prendre les ions multivalents, causant la re-dissolution du précipité. L'addition de l'alcool augmente la solubilité d'un surfactant lorsque le rapport alcool / tensioactif est suffisamment élevé (**Green et Willhite, 1998**) [6]. En outre, les groupements éthoxylé (EO) et propoxylé (PO) permettent généralement à l'agent de surface à avoir une meilleure tolérance envers les cations divalents présents dans les saumures réservoirs.

IV-3-3-Rétention par la phase piégée :

Cette forme de rétention est fortement affectée par le comportement de phase. Les tensioactifs peuvent exister dans la phase huileuse, et la phase huileuse peut être piège à son tour par capillarité dans la roche-réservoir comme l'huile résiduelle (**Green et Willhite, 1998**) [6]. La rétention par la Phase piégée peut contribuer de manière significative à la rétention de tensioactif

et devrait toujours être évitée. **Glover et al. (1979) [28]** ont constaté que l'apparition de la rétention par la phase piégée dans le processus d'inondation en surfactants (surfactant flooding) surviennent généralement à des concentrations de sel plus élevées. Car les surfactants sont pris au piège dans la microémulsion de la phase supérieure dans l'huile résiduelle. Les cations divalents sont indiqués pour influencer fortement le comportement de phase de la microémulsion afin que le piégeage de phase puisse se produire à faible concentration en ions divalents, par rapport à la concentration d'ions monovalents. À un niveau de dureté faible, les cations multivalent vont réagir avec l'agent de surface anionique pour former des cations monovalents qui peuvent être chimiquement échangés avec des cations à l'origine liés aux argiles réservoir (**Hill et le lac, 1978**) [29] comme (IV.7) et (IV.8) le montre.



Cette forme de rétention est réversible avec la concentration de M^{2+} et la concentration de surfactant. D'autres chercheurs (**Hirasaki, 1982; Hirasaki et Lawson, 1986**) [30] [31] ont constaté que l'échange d'ions des cations (Na^{+} , Ca^{2+}) à la fois avec les argiles et les micelles de tensioactifs est beaucoup plus important dans le cas de la rétention des tensioactifs. Le surfactant va résider dans la phase huileuse et ne se déplace pas avec le front des inondations. **Krumrine (1982) [32]** a proposé que l'ajout d'alcalin permet de réduire la concentration d'ions dans la saumure dure qui peut provoquer une rétention de tensioactif. Par conséquent, dans le processus ASP on aura une faible rétention de surfactant en raison de l'échange d'ions.

Le piégeage de la microémulsion de phase supérieure peut être remobilisé par rinçage avec de l'eau ayant une salinité suffisamment faible pour provoquer un changement in-situ de la phase microémulsion (**Hirasaki et al. 1983**) [24].

CHAPITRE V : MATERIELS ET METHODES

Dans le but de déterminer l'adsorption préférentielle de deux types de surfactants anionique potentiellement utilisables comme agents de récupération de pétrole (SDS et le SDBS) [33] sur six échantillons de roche-réservoir caractérisées avec des compositions minéralogiques différentes, une caractérisation de ces agents de surface s'impose avant tout début d'étude d'adsorption (cinétique, établissement isothermes d'adsorption en régime statique)

Les matériaux (roche-réservoir) de base ont été caractérisés par deux méthodes à savoir la diffraction des rayons X (DRX) dans le but de déterminer leur composition minéralogique et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier.

Les surfactants (SDS et SDBS) ont été caractérisés par tensiométrie et conductimétrie afin de déterminer la variation de la concentration micellaire critique (CMC) pour différentes concentrations en salinité correspondant généralement aux conditions des gisements de pétrole. Les différentes expériences réalisées au laboratoire, ont été effectuées selon la procédure expérimentale générale décrite sur la figure V.1.

V-1-Méthodologie générale :

L'adsorption et l'impact de certains tensio-actif (SDS et SDBS) sur les propriétés de trois matériaux (roches de réservoirs) ont été étudiés. Les matériaux de base ont été caractérisés par plusieurs méthodes dans le but de déterminer leur (composition minéralogique, granulométrie, surface spécifique). Les tensio-actifs utilisés dans ce travail, sont choisis comme agents de récupération du pétrole [33].

Les différentes expériences réalisées au laboratoire, ont été effectuées selon la procédure expérimentale générale décrite sur la figure V.1. L'approche expérimentale comporte des essais de caractérisation et des essais d'adsorption, qui ont été menés en régime statique (batch). La microanalyse a été effectuée à l'aide d'un appareil de diffraction de rayons X de type PHILLIPS. Les essais de caractérisation par FTIR ont été effectués à l'aide d'un analyseur (SHIMADZU).

La caractérisation des matériaux est d'une importance capitale car une bonne connaissance des différentes propriétés des matériaux utilisés dans cette étude permet d'anticiper leur comportement à l'adsorption. À cet effet, la caractérisation est réalisée sur le plan chimique, physique et minéralogique. La caractérisation physico-chimique des matrices apparaît complémentaire et permet de connaître certains paramètres spécifiques comme la densité relative des grains, la granulométrie, la masse volumique, et la surface spécifique des matériaux.

La caractérisation minéralogique est abordée en analysant les échantillons par la diffractométrie des rayons X (DRX) et par spectrométrie IR (IRTF).

L'utilisation de ces méthodes, permet de déterminer les différentes phases cristallines ainsi que la concentration de certaines d'entre elles. Ces étapes sont importantes dans la mesure où la variation de l'un de ces paramètres modifie l'adsorption des composés ciblés. Cette caractérisation devrait permettre une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption.

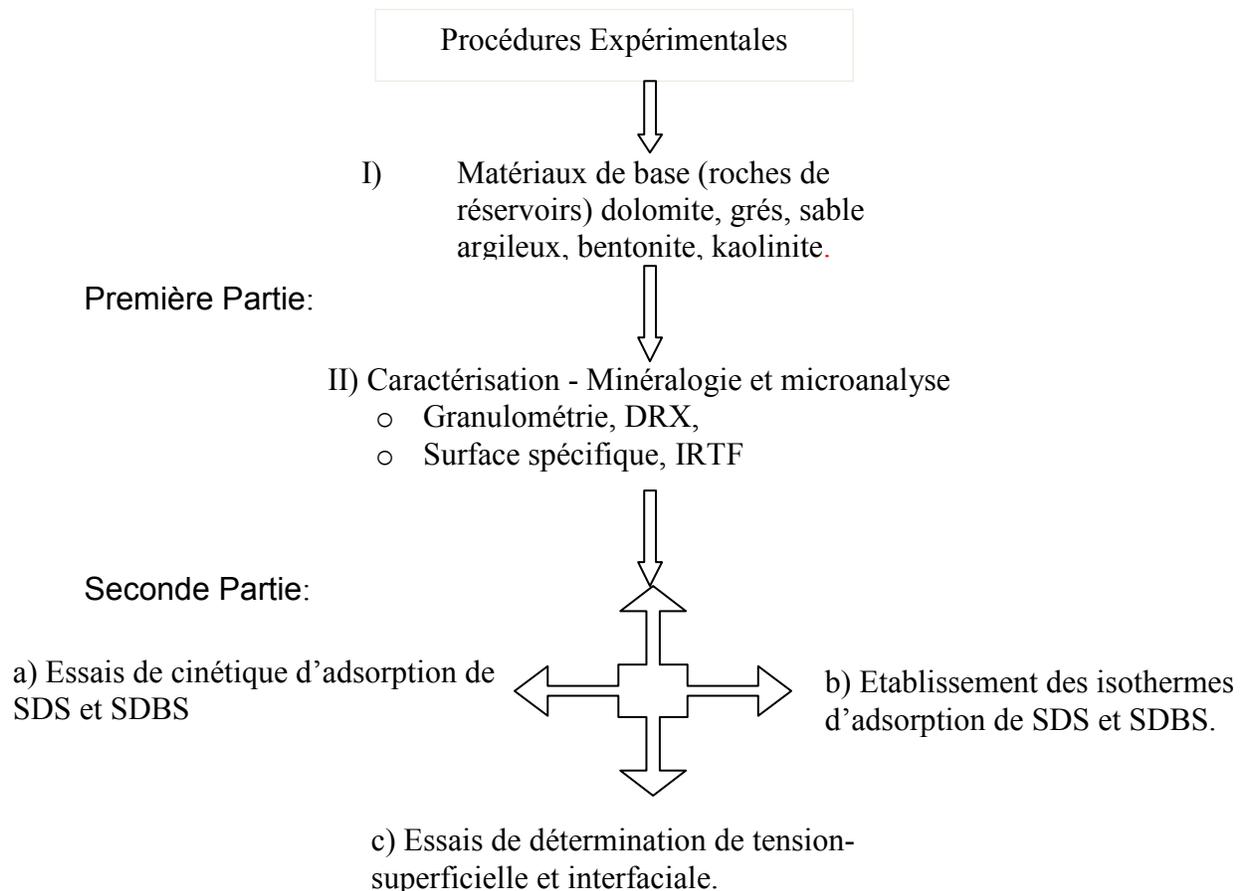


Figure V.1 : Schéma montrant les différentes étapes de la procédure expérimentale.

V-2-Produits utilisés :

Les principaux produits utilisés lors de cette étude sont :

V-2-1-Agents de récupération :

Nous avons examiné l'adsorption, sur les différentes matrices à base de roches de réservoirs, de deux tensio-actifs généralement utilisés comme agents de récupération de pétrole [33]. Le choix de ces molécules a été motivé, d'une part, par leur caractère comme agent de récupération de pétrole et, d'autre part, par la facilité de leur dosage en phase liquide. Ils possèdent, de plus, des groupements chimiques variés ainsi que des tailles moléculaires différentes.

Dans un premier temps, l'adsorption de composés organiques (tensio-actifs) de poids moléculaires variables (SDS (sulfonate dodecyl de sodium) et SDBS (sulfonâtes dodecyl benzène de sodium) sera examinée. Le but étant de voir le comportement des roches réservoirs, de faibles surfaces spécifiques, vis-à-vis de ces agents tensioactifs. On peut envisager, en effet, une exclusion stérique des molécules due à la taille des micropores.

Les concentrations en tensio-actifs utilisés dans cette étude sont de la même grandeur d'échelle que la concentration micellaire critique CMC. Ce choix permet de se placer dans des conditions pouvant survenir ponctuellement lors de la récupération du pétrole [6]. Ces concentrations ont également été choisies afin d'accélérer les expérimentations et l'identification par la chromatographie en phase liquide HPLC.

Le laurylsulfate de sodium ou dodécylsulfate de sodium (SDS) est un surfactant anionique de formule générale ($C_{12}H_{24}NaO_4S$). La molécule est composée d'une chaîne de 12 atomes de carbones rattaché à un groupement sulfate conférant à la molécule les propriétés amphiphiles requise pour un agent de surface. Le SDS est préparé par sulfonation du dodécanol (alcool de lauryl, $C_{12}H_{25}OH$), suivie par une neutralisation par du carbonate de sodium. Le SDS est utilisé aussi bien dans les procédés industriels que pour les produits cosmétiques.

Le SDS utilisé lors de cette étude est fourni par l'entreprise RECTAPUR™ pur à 99.9%, il est présenté sous forme de paillettes blanches, brillantes et utilisables comme telles.

dodecylbenzenesulfonate de sodium (SDBS) est un tensio-actif anionique de formule générale $C_{12}H_{24}C_6H_4SO_3Na$, le SDBS comporte un noyau benzénique au sein de sa molécule. Il est utilisé sous forme de poudre de couleur jaunâtre fournie par l'entreprise RECTAPURTM pur à 98%.

V-2-2-Effet de salinité :

Afin de recréer les conditions du gisement pétrolier, une eau synthétique contenant différentes concentrations en chlorure de sodium a été préparée dans le but de déterminer l'influence de la salinité sur la CMC des deux TA (SDS et SDBS), ainsi que sur la tension interfaciale (eau+TA+gasoil) et en dernier l'influence de la salinité sur l'adsorption des surfactants sur les roches-réservoirs. Le produit utilisé est fourni par la société FULKATM d'une pureté de 99.7%.

V-2-3-La phase organique :

Gasoil : est une substance liquide de couleur jaunâtre, elle est constituée d'hydrocarbure paraffiniques, naphthéniques, aromatique et oléfiniques, avec principalement des hydrocarbures de C_9 à C_{20} sa masse volumique est de 0.82-0.845 kg/L à 15°C [34], plus léger que l'eau le gasoil flotte sur l'eau avec solubilisation quasi nulle avec se dernier.

Afin de mesurer la tension interfaciale entre les solutions aqueuse en tensioactifs (SDS et SDBS) en fonction de la salinité, le gasoil a été utilisé en tant que phase organique en guise de remplacement du pétrole brut.

V-2-4-Effet de pH :

L'hydroxyde de sodium (NaOH) est une base forte. Le produit est utilisé dans la RAP afin d'augmenter le pH de la solution injectée dans le cas du pétrole brut acide généralement fréquent dans les pays du golf, car cela permet de favoriser la formation des surfactants in situ

avec les acides contenus dans le pétrole brut, changer la mouillabilité de la roche réservoir et de diminuer l'adsorption des tensioactifs selon les conditions du gisement [35].

Dans notre cas l'hydroxyde de sodium a été utilisé afin de réguler (modifier) le pH de la solution pour étudier son influence sur la rétention du SDS et le SDBS sur la roche-réservoir.

Le produit est présenté sous forme de billes sphériques solubles dans l'eau, il est fourni par la société FULKA^R pur à 98%.

V-2-5- Roches-réservoirs :

Afin de quantifier les pertes en tensioactifs sur les roches-réservoirs lors de la RAP, des tests d'adsorption statique ont été effectués sur cinq échantillons de roche de gisement pétrolier (sable argileux, bentonite, dolomite, grès et la kaolinite) avec des compositions minéralogiques différentes. Elles sont présentées sous formes de carottes cylindrique prélevées lors des forages des gisements pétroliers algériens à différentes profondeurs. Cependant les roches ne sont pas utilisées comme telles, un broyage a été nécessaire avant tout début de caractérisation et de test d'adsorption.

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur des lots différents de roches de réservoirs qui nous ont été fournis par le centre de recherche et de développement (CRD) de Boumerdes. Les échantillons sont utilisés sans aucun traitement préliminaire.

Les matériaux utilisés dans cette étude sont présentés sous forme d'une poudre, d'une granulométrie moyenne inférieure à 80 μm et d'une surface spécifique moyenne égale à 15.7 m^2/g .

Tableau V.2 : Caractéristiques des matériaux de bases

| Caractéristiques | Sable argileux | grès | dolomite | kaolinite | bentonite |
|--|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| S_{BET} ($\text{N}_2/77\text{K}$) | 10,9 m^2/g | 12,3 | 16,2 | 17,9 | 21,3 |
| Taille des particules (μm) | 80< Φ <125 | 80< Φ <125 | 80< Φ <125 | 80< Φ <125 | 80< Φ <125 |
| Humidité | 1,3% | 0,8% | 2,1% | 2,7% | 1,7% |
| densité | 2,1 | 1,8 | 2,8 | 2,5 | 1,8 |

V-3-Méthodes :

V-3-1-Mise en œuvre de l'adsorption :

V-3-1-1-Cinétique d'adsorption :

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées en introduisant 100 mL d'une solution d'adsorbat (tensioactifs) à une concentration C_0 connue (0.01 mol/l) et 0,5 g de matériau dans plusieurs réacteurs agités à 400 tr.min⁻¹ de sorte à obtenir une suspension homogène dans les réacteurs quelque soit l'adsorbant, à température ambiante (25°C ± 0,2°C).

Les cinétiques et les isothermes des molécules étudiées sont réalisées à partir d'une solution mère à la concentration initiale de 0,01 mol/L. Pour des raisons de simplicité, la teneur individuelle en composés des tensioactifs est déterminée par spectrophotométrie UV. Les longueurs d'onde de travail sélectionnées pour chaque molécule sont : 225 nm (SDS) et 235 nm (SDBS).

Pour les études de la cinétique et des isothermes d'adsorption, les capacités d'adsorption au temps t (q_t (g.g⁻¹)) sont calculées par la relation suivante :

$$q_t = ((C_0 - C_t) * V)/m \quad (\text{V.1})$$

où C_0 , C_t représentent respectivement la concentration en composé de tensioactif dans la solution initiale et au temps t (g.L⁻¹), m est la masse de matériau utilisé (g) et V est le volume de la solution dans le réacteur (L). Par analogie, les capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e (g.g⁻¹)) sont calculées à partir de la même relation (V.1).

V-3-1-2-Etablissement des isothermes d'adsorption 'Equilibre en batch'

L'étude des équilibres d'adsorption en batch consiste à mettre en contact des masses (m) allant de 0,02 à 1,2 g de solide d'adsorbant (roches de réservoirs) sec tamisé avec des volumes de 100 mL de solution dans des réacteurs fermés de 200 mL. Aucune analyse de sensibilité n'a été menée sur l'effet d'un rapport, masse d'adsorbant/ volume de solution, différent. Le ratio solide/liquide (mg/mL) utilisé ici est de 2 à 12 conformément à de nombreuses études antérieures

[6]. Le pH des solutions est ajusté par l'ajout de NaOH, le réacteur est ensuite agité à 400 tr.min⁻¹, au moyen d'un secoueur, pendant toute la durée de l'essai qui correspond au temps de l'équilibre. En fin d'expérience, le contenu des batch est filtré sur 0,45 µm puis analysé.

Pour les études des isothermes d'adsorption, les capacités d'adsorption à l'équilibre (Q_e (g.g⁻¹)) sont calculées par la relation suivante :

$$Q_e = ((C_0 - C_t) * V)/m \quad (V.2)$$

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et/ou de Freundlich avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation étant en général supérieurs à 0,90.

V-3-1-3- Méthodes de quantification :

Pour les composés organiques étudiés (SDS, SDBS), les dosages sont réalisés avec une chaîne chromatographique constituée d'une pompe SHIMADSU, d'un auto-injecteur Gilson 234 muni d'une boucle d'injection de 20 µL, d'une colonne RP18 (25 cm, diamètre 5 µm en silice greffée), d'un intégrateur Shimadzu C-R8A et d'un détecteur UV Shimadzu SPD-10AV (calé sur le maximum d'absorption UV du composé utilisé).

La phase mobile Méthanol/Eau (50/50 v/v) est préalablement filtrée et dégazée avant l'utilisation. Le débit de la pompe est fixé à 1 mL.mn⁻¹.

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. La droite d'étalonnage est réalisée pour une surface de pic, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C . Des droites d'étalonnage sont réalisées pour chacun des composés organiques étudiés avec des solutions étalons (voir annexe n°1). Les équations Surface des pics = $f(C)$ permettent ensuite de remonter à des concentrations inconnues.

V-3-2-Caractérisation des roches de réservoirs :

Les matériaux adsorbants que nous avons utilisés dans cette présente étude sont: des roches de réservoirs silicatés. Les analyses réalisées ont été effectuées pour cinq différents lots de matériaux argileux réduits en poudre de granulométrie inférieure ou égale à 125µm. Les roches de réservoirs utilisées ont été fournies par la société CRD de BOUMERDES. La surface spécifique a été déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à -196°C (77 K) à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2000M.

La caractérisation des matériaux est d'une importance capitale car une bonne connaissance des différentes propriétés des matériaux utilisés dans cette étude permet d'anticiper leur comportement à l'adsorption. À cet effet, la caractérisation est réalisée sur le plan chimique, physique et minéralogique. La caractérisation physico-chimique des matrices apparaît complémentaire et permet de connaître certains paramètres spécifiques comme la densité relative des grains, la granulométrie, la masse volumique, et la surface spécifique des matériaux.

La caractérisation minéralogique est abordée en analysant les échantillons par la diffractométrie des rayons X (DRX) et par spectrométrie IR (IRTF) (voir annexe).

L'utilisation de ces méthodes permet de déterminer les différentes phases cristallines ainsi que la concentration de certaines d'entre elles tableau V-2. Ces étapes sont importantes dans la mesure où la variation de l'un de ces paramètres modifie l'adsorption des composés ciblés. Cette caractérisation devrait permettre une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption.

Tableau V-2 : composition élémentaire chimique des roches réservoir.

| Eléments | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaCO ₃ | MgCO ₃ | MnO | Na ₂ O | K ₂ O |
|-----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------|-------------------|------------------|
| Dolomite | 12,45 | 0,03 | 1,3 | 29,56 | 55,36 | 1,1 | 0,1 | 0,1 |
| Kaolinite | 47,87 | 33,65 | 1,02 | 10,46 | 6,23 | 1,3 | 0,39 | 0,4 |
| Bentonite | 56,23 | 15,6 | 2,63 | 7,89 | 12,36 | 0,037 | 1,82 | 1,69 |
| Sable | 78,56 | 6,56 | ----- | 2,36 | 1,52 | 1,2 | 4,56 | 0,09 |
| Grés | 87,96 | 1,2 | 0,85 | 0,03 | 0,5 | 0,9 | 2,36 | 0,6 |

V-3-3-Caractérisation des surfactants (SDS, SDBS) :

La caractérisation des T.A est d'autant plus importante que la caractérisation de la roche-réservoir. Elle consiste à déterminer la concentration micellaire critique (CMC) ainsi que la tension interfaciale (IFT) pour différentes concentration en salinité qui correspond généralement aux conditions du gisement, la connaissance de la CMC est primordiale car elle permet de déterminer la concentration en T.A pour les injections dans le forage (surfactants flooding), la concentration optimale en salinité pour laquelle la CMC ainsi que la tension interfaciale (IFT) sont les plus faibles.

Cette étude s'articule sur l'utilisation de deux T.A le SDS et le SDBS, elle devienne très intéressante dans la mesure où les deux surfactants sont anionique mais de tailles moléculaires différentes.

V-3-3-1-Détermination de la concentration micellaire critique (CMC) :

La détermination de la (CMC) a été effectué par deux méthodes différentes ; conductimétrie et tensiométrie, afin de vérifier la reproductivité des résultats dans les deux cas. Cependant plusieurs autres méthodes existent permettant de mesurer la CMC avec plus de précision telle que la turbidimétrie.

V-3-3-1-1-Conductimétrie :

La méthode par conductimétrie est basée sur la mesure de la conductivité des solutions en T.A, elle est défini par la mobilité des ions en solution. Elle est donnée en siemens par cm^2 , l'appareil utilisé est un conductimètre de type EC 214-215 HANNA. Cependant cette méthode est limitée à des solutions électrolytes correspondant à des surfactants de type anionique ou cationique et ne peut être utilisée pour des T.A non ioniques.

Le principe de mesure est simple; six solutions en SDS avec des concentrations variant de 0,01mmol jusqu'à 0,01mol ont été préparées, en premier lieu nous chercherons à déterminée la

CMC du SDS sans ajout de NaCl, par la suite les mêmes concentrations en SDS sont préparées mais avec des pourcentages massiques en NaCl différents [0,5%, 1%, 1,5%, 2%, 2,5% et 3%] afin de déterminer le comportement des tensio-actifs en présence d'une saumure. Ces expériences ont été refaites avec le même protocole expérimental pour la détermination de la CMC avec la méthode tensiométrique. Les résultats sont représentés dans le chapitre IV résultats et discussions.

V-3-3-1-2-Tensiométrie :

Le principe de la détermination de la CMC pour les deux tensio-actifs (SDS, SDBS) avec et sans force ionique (NaCl), est basé sur des mesures de la tension superficielle. L'appareil utilisé à ces fins est un tensiomètre DuNouy par arrachement d'anneau (CSC Université de Médea). Le principe consiste à introduire l'anneau dans la solution puis de relever l'anneau tout en replaçant toujours l'aiguille sur la ligne de base jusqu'à l'arrachement total de l'anneau de la surface de la solution, la valeur de la tension superficielle est lisible sur un quadrant de valeur en dynes/cm juste après l'arrachement de l'anneau.

Les concentrations utilisées dans cette méthode sont les mêmes que celles utilisées dans la méthode précédente (conductimétrie). Les figures VI-1, VI-2 et VI-3 représentes respectivement les valeurs de la tension superficielle ainsi que la CMC chapitre résultats et discussions.

V-3-3-2-Mesure de la tension interfaciale :

Contrairement à la tension superficielle qui consiste à déterminer la tension de la surface d'un liquide en dynes/cm par rapport à l'air (gaz) qui l'entoure, la tension interfaciale (IFT) permet de mesurer la tension à l'interface de deux liquides hétérogènes. Dans les deux cas de la tension superficielle et la tension interfaciale (IFT) sont exprimés en dynes/cm. La notion de l'IFT est d'autant plus importante car elle permet d'étudier le comportement ternaire surfactants/oil/saumure et de déterminer le point où la IFT est la plus faible (salinité optimale), et de pouvoir ainsi établir une comparaison entre les deux tensio-actifs (SDS, SDBS).

Les mesures de l'IFT ont été prises avec le même appareil que pour la tension superficielle (CSC DuNouy ring). Cependant cette méthode s'avère moins efficace dans la mesure où les valeurs de l'IFT sont inférieures à 0,1 dynes/cm (conventionnellement de l'ordre de 10^{-3} , 10^{-4} mNm⁻¹), le tensiomètre par la goutte tournante (spinning drop) est la méthode conventionnelle la plus utilisée pour les mesures de l'IFT dans le cas de la RAP [36].

Des solutions avec les mêmes concentrations ont été préparées pour les deux T.A (SDS, SDBS) variant de 0,25*CMC à 2*CMC (7 solutions) tout d'abord sans NaCl puis avec différents pourcentages massiques en sel (1%, 2%, 3% et 10%).

La phase aqueuse étant la solution en surfactant et la phase organique le gasoil, le gasoil ayant une densité inférieure à celle de l'eau il constitue la phase supérieure du système eau/gasoil, la technique de mesure est la même que celle de la tension superficielle cependant dans le cas de la mesure de l'IFT l'anneau est placé à l'interface eau/gasoil. Les valeurs de l'IFT sont représentées dans la figure VI-9 chapitre résultats et discussions.

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSIONS

VI-1-Caractérisation des tensioactifs :

VI-1-1-Détermination de la concentration micellaire critique avec force ionique :

La concentration micellaire critique (CMC), a été déterminée pour deux tensioactifs anioniques (SDS et SDBS) sans et avec des différentes concentrations en salinités (NaCl) (figure VI-5 et tableau VI-1), pour cela des mesures de la tension superficielle pour différentes concentrations en tensioactifs ont été prises à température ambiante (25°C) telles quelles sont illustrées dans les courbes regroupées dans les figures VI-1, VI-2.

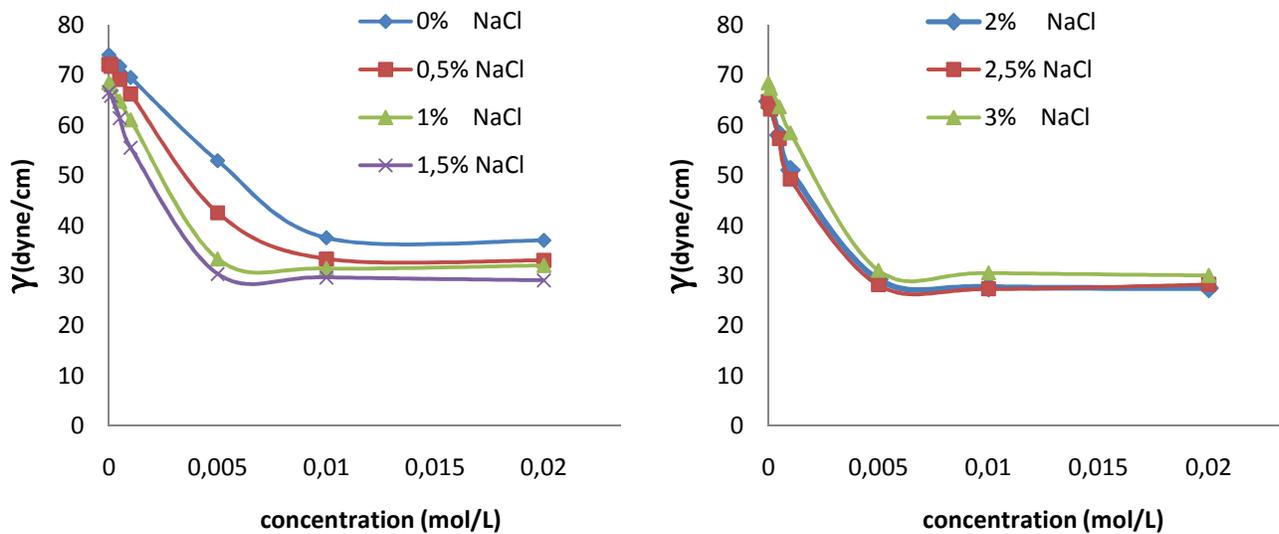


Figure VI.1 : Evolution de la T.S. en fonction des différentes concentrations en SDS Pour 0%, 0,5%, 1%, 1,5%, 2%, 2,5%, 3% en masse de NaCl à T=25°C.

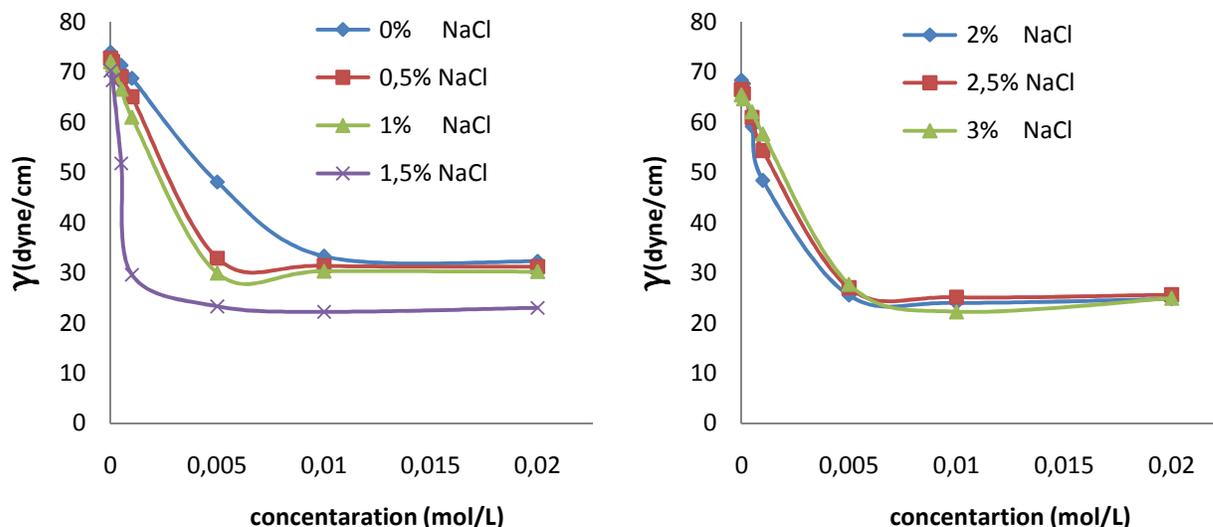


Figure VI.2 : Evolution de la T.S en fonction des différentes concentrations en SDBS Pour 0%, 0,5%, 1%, 1,5%, 2%, 2,5%, 3% en masse de NaCl à T=25°C.

On remarque que pour chacune des courbes illustrée dans les figures VI-1 et VI-2, une baisse rapide de la tension superficielle lorsque la concentration en tensioactifs passe de 0 à 0,009-0,001 mol/L, au-delà de ces concentrations la tension superficielle ne varie que très peu. On note ce genre d'évolution pour chacun des tensioactifs utilisés (SDS et SDBS) ainsi que pour les différentes concentrations en salinité. La concentration micellaire critique telle quelle est définie dans le chapitre III correspond justement à ce net changement de pente que l'on enregistre. Certes la baisse de la tension superficielle avant la CMC se traduit par l'arrangement des surfactants à la surface du liquide de telle sorte que l'augmentation de la concentration de la solution en surfactant induit une augmentation du nombre de monomères à la surface du liquide, ce qui explique la baisse rapide de la tension superficielle, au-delà de la CMC et grâce à leur caractère amphiphile les monomères commencent à s'agglomérer pour former des micelles. L'augmentation de la concentration en tensio-actifs ne fera qu'augmenter le nombre de micelles au sein de la solution d'où la faible variation de la tension superficielle.

L'exploitation de ces courbes nous a permis de déterminer la CMC pour chaque tensio-actif à différentes concentrations en salinité telles qu'elles sont présentées dans la figure VI-3 et le tableau VI-1.

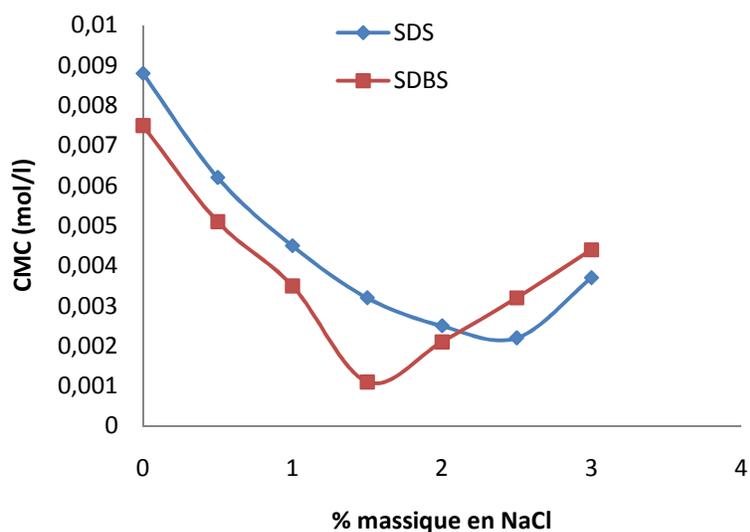


Figure VI-3 : Evolution de la CMC en fonctions des différentes concentrations en NaCl

Tableau VI.1 : Evolution de la CMC pour le SDS et le SDBS en fonction de la concentration du tensio-actif

| NaCl (% massique) | 0 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| CMC SDS (mol/L) | 0,0088 | 0,0062 | 0,0045 | 0,0032 | 0,0025 | 0,0022 | 0,0037 |
| CMC SDBS (mol/L) | 0,0075 | 0,0051 | 0,0035 | 0,0011 | 0,0021 | 0,0032 | 0,0044 |

L'exploitation des résultats illustrés par la figure VI-3 et le tableau VI-1 montre que l'ajout d'un sel tel que (NaCl), a un effet favorable sur la diminution de la concentration micellaire critique pour les deux tensioactifs (SDS et SDBS), cependant au-delà d'une certaine concentration en NaCl l'effet inverse se produit.

On note une baisse de la CMC pour le SDS de 0,0088mol/L à 0,0022mol/L respectivement pour 0% et 2,5% de NaCl, concernant le SDBS la CMC varie de 0,0075mol/L jusqu'à 0,0011mol/L pour des concentrations en NaCl respectivement de 0% à 1.5%.

La baisse de la CMC, est due aux forces électrostatiques engendrées par la solution électrolyte qui agit sur la taille des micelles, des études ont démontré que l'ajout de sel augmente le diamètre des micelles [37], ainsi que la CMC diminue au fur à mesure que la taille des micelles augmente, les mêmes études ont démontré aussi l'impact de la taille moléculaire des tensioactifs sur la taille des micelles, le diamètre d'une micelle est d'autant plus grand que la taille moléculaire d'un surfactant est grande. Ceci explique le fait que à 0% de NaCl la CMC du SDBS (0,0075mol/L) ayant une masse molaire de 348,48 g/mol est inférieure à la CMC du SDS (0,0088 mol/L) avec une masse molaire de 288,88 g/mol.

Cependant en dépassant une certaine concentration en sel respectivement 2,5 % et 1,5 % pour le SDS et le SDBS, on remarque une augmentation de la valeur de la CMC, 0,0011-0,0044mol/L pour le SDBS et 0,0022-0,0037mol/L pour le SDS. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'ajout d'un sel diminue considérablement la solubilité d'un tensioactif [21]. Le sel étant plus soluble que les deux tensioactifs (345,45g/L contre 100g/L et 87,3 g/L respectivement pour le SDS et le SDBS) on remarque le début de la formation de clusters à cette valeur critique en NaCl. Le SDBS étant moins soluble que le SDS ceux-ci explique la précipitation tardive du SDS par rapport au SDBS.

VI-1-2- Résultats de tensiométrie et conductimétrie

Etant donné que les concentrations micellaires critiques pour des tensioactifs anioniques, tels que le SDS et le SDBS peuvent être déterminées par conductimétrie, nous avons voulu vérifier la reproductivité des valeurs de la CMC pour le surfactant SDS par des mesures de conductivité. La figure VI-4 illustrent l'évolution de la conductivité en fonction de la concentration en SDS pour différentes concentrations en NaCl (mêmes salinité utilisé pour les mesures de la tension superficielle).

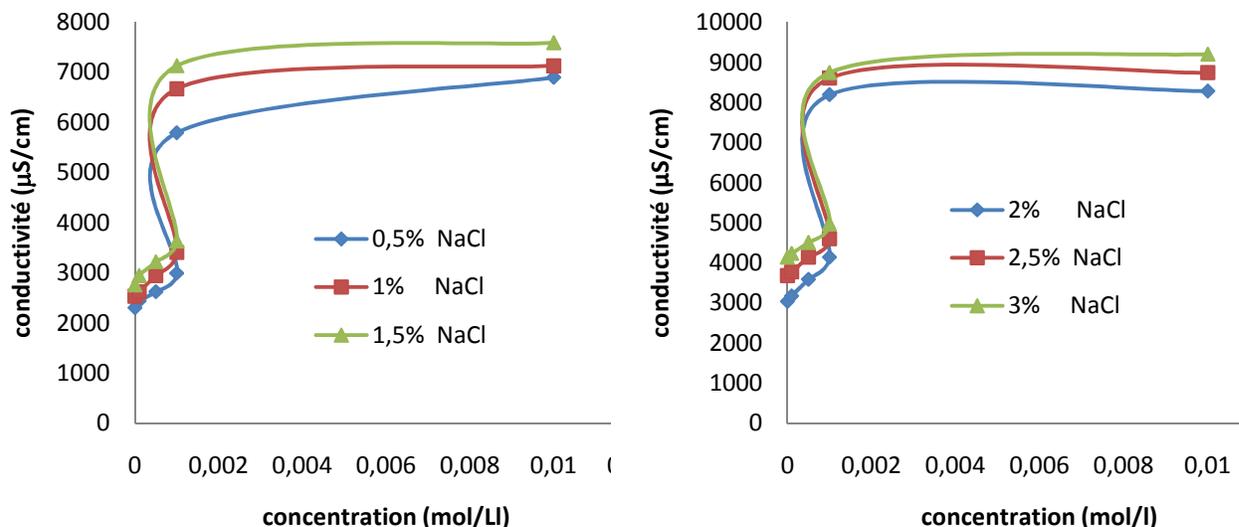


Figure VI.4 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en SDS Pour 0,5%, 1% et 1,5%, 2%, 2.5%, 3% en NaCl

De même que les courbes illustrées dans les figures VI-1 et VI-2, on remarque deux régions bien distinctes où le brusquement changement de pente correspond à la CMC, mais cependant de manière inverse, certes car la méthode de conductimétrie fait appel à un tout autre phénomène, elle est basée sur la mobilité des ions en solution le SDS étant une molécule chargée négativement, elle permet le passage du courant électrique, la conductivité augmente rapidement avec la concentration cela s'explique par une grande mobilité des molécules, au-delà de la CMC on note un net ralentissement de la conductivité, les micelles étant beaucoup moins mobiles que les monomères.

L'exploitation de ces courbes nous a permis de déterminer les différentes valeurs de la CMC pour les différentes concentrations en salinité, le tableau VI-2 résume les valeurs de la CMC pour le SDS mesurées par les deux méthodes.

Tableau VI.2 : Evaluation de la CMC pour le SDS pour différente salinité par conductimétrie et tensiométrie

| NaCl (% massique) | 0 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| CMC mol/L (par conductimétrie) | 0,008 | 0,0059 | 0,0051 | 0,0055 | 0,0047 | 0,0051 | 0,0058 |
| CMC mol/L (par tensiométrie) | 0,0088 | 0,0062 | 0,0045 | 0,0032 | 0,0025 | 0,0022 | 0,0037 |

Dans le tableau VI-2 on remarque que les deux premières valeurs de la CMC sont assez proches avec un écart ne dépassant pas 0,0006 mol/L, alors que pour une concentration de 2,5% en NaCl, on note un grand écart de 0,0029 mol/L. la figure VI-5 permet de mieux visualiser la variation de cet écart grandissant concernant les valeurs de la CMC avec force ionique mesurée par les deux méthodes.

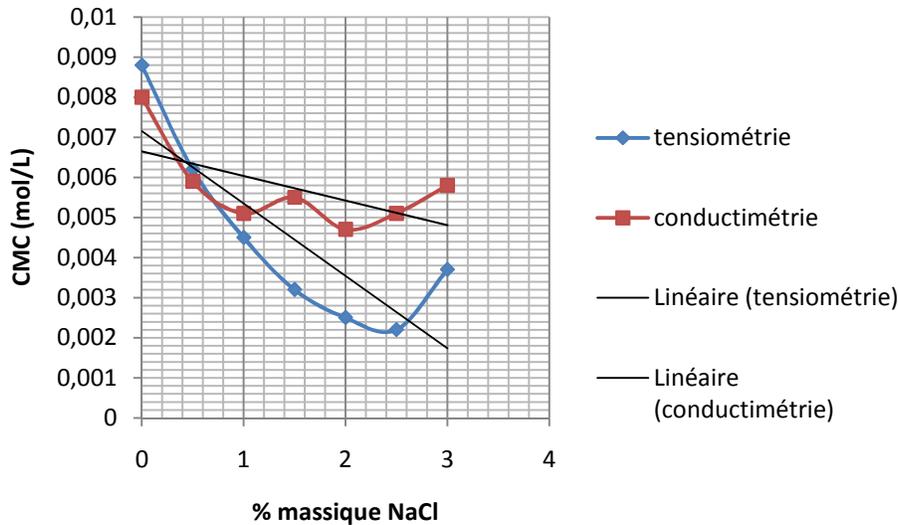


Figure VI-5 : Evolution de la CMC du SDS obtenue par tensiométrie et. conductimétrie

En introduisant une droite de corrélation pour les deux courbes (tensiométrie et conductimétrie), on remarque une divergence grandissante avec l'augmentation de la salinité entre les deux droites linéaires, ce qui nous permet de dire que l'écart type augmente avec la salinité concernant les valeurs de la CMC mesurés par conductimétrie. Etant donné que le principe de fonctionnement d'un conductimètre est basé sur des solutions d'électrolyte, le NaCl étant un électrolyte fort (présence des ions de Na^+ et Cl^-) cela influe beaucoup sur l'exactitude des valeurs de la CMC en présence de l'électrolyte ionique mesurée par cette méthode.

V-1-3-Mesure de la tension interfaciale :

Les mesures de la tension interfaciale ont été effectuées par la méthode de l'arrachement de d'anneau (semblable à la T.S) pour les deux tensioactifs (SDS, SDBS) à la CMC, la phase

aqueuse étant la solution en surfactant, et la phase organique le gasoil (la phase supérieure). Les courbes regroupées dans la figure VI-7 représentent l'évolution de l'IFT en fonction de la salinité pour la concentration micellaire critique, la figure VI-6 représente l'évolution de l'IFT en fonction des différentes concentrations en surfactant.

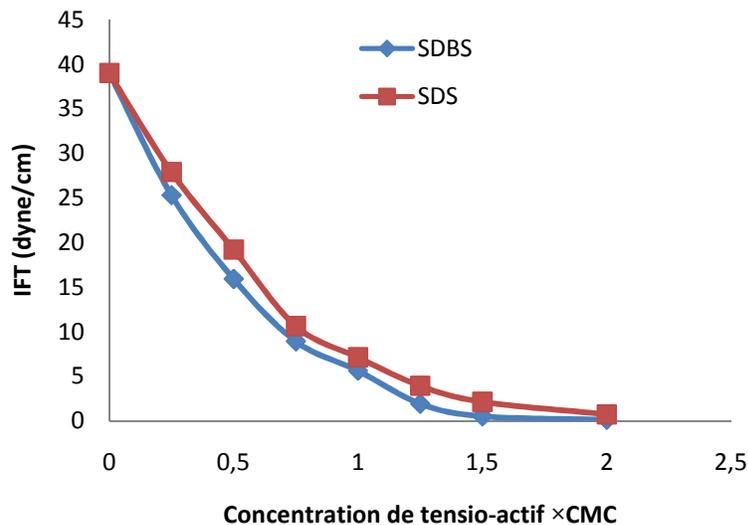


Figure VI-6 : Evolution de la tension interfaciale (IFT) en fonction des différentes concentrations du SDS et le SDBS × CMC

On remarque une baisse rapide de l'IFT de 39 dyne/cm jusqu'à 0,2 et 0,9 dyne/cm respectivement pour le SDBS et le SDS en fonction des différentes concentrations en T.A pour chacune des deux courbes, on remarque aussi que l'allure est quasiment identique pour les deux surfactants.

Cette baisse rapide de l'IFT est la conséquence directe de la solubilisation partielle du gasoil dans la phase aqueuse, le caractère amphiphile des deux tensioactifs permet la dispersion du gasoil dans l'eau et cela grâce à la formation de micelles qui piègent la phase organique au sein de la phase aqueuse. L'augmentation de la concentration en surfactants induit une augmentation du nombre de micelles et par conséquent le volume de la dispersion de la phase organique dans la phase aqueuse. La différence de taille moléculaire des deux T.A influe aussi sur la valeur de l'IFT, le SDBS étant de taille supérieure que le SDS, il permet donc une meilleure dispersion du gasoil dans l'eau.

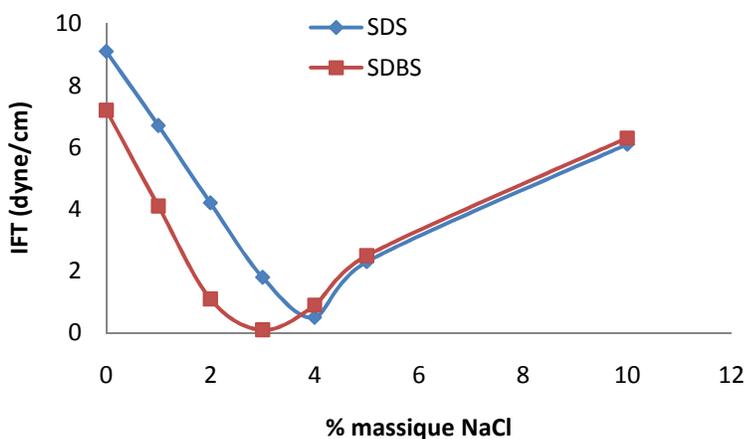


Figure VI.7 : Evolution de l'IFT en fonction de la salinité pour le SDS et le SDBS

L'exploitation de la figure VI-7 nous permet de déterminer la valeur minimale de l'IFT en fonction de la salinité (salinité optimale) à la concentration micellaire critique. Certes dans chacune des deux courbes on note une baisse importante de l'IFT de 9,1 dyne/cm pour le SDS et 7,2 dyne/cm concernant le SDBS jusqu'à une valeur de 0,1 dyne/cm. Cette baisse est due à la croissance de la taille des micelles par l'influence de la force ionique, qui permet la solubilisation d'une quantité plus importante de gazoil dans la solution aqueuse. Cependant à de certaines valeurs de teneur en salinité respectivement 3% et 4% pour le SDBS et le SDS on remarque la recrudescence de l'IFT cela est expliquée par la diminution du nombre de micelles, due à la baisse de la solubilisation des tensioactifs. On note aussi une meilleure tolérance de la salinité concernant le SDS, cela est dû à la différence de solubilisation des deux T.A, le SDS étant plus soluble que la SDBS.

VI-1-2-Conclusion :

L'exploitation de ces résultats nous permet de constater, que le milieu salin influence fortement le comportement des tensioactifs anioniques, cet impact est remarquable sur les valeurs de la CMC ainsi que sur la tension interfaciale. On remarque que dans tous les cas le SDBS présente la valeur la plus minime de la CMC ainsi que de la IFT, mais cependant à une concentration en sel optimale inférieure à celle du SDS. Cela nous permet de conclure que le SDS

présente cependant une meilleure tolérance à la salinité due à sa forte solubilisation par rapport au SDBS. Enfin en comparant les résultats de la tensiométrie et de conductimétrie, on remarque que la méthode de tensiométrie serait la plus appropriée pour une caractérisation en présence du sel.

VI-2-Résultats d'adsorption :

Les composés de tensioactifs anioniques sont des tensioactifs pouvant être utilisées dans les procédés de récupération assistée du pétrole [33]. Les pertes de surfactants dans les minéraux est l'un des inconvénients majeurs du processus ASP, l'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption de deux T.A anioniques (SDS, SDBS) sur différentes roches- réservoir, ces roches sont les plus fréquents dans le cas des gisements algériens, telles que le sable argileux qui constitue 90% des roches-réservoirs algériens et le reste est constitué de Dolomite, Bentonite, Grés et la Kaolinite.

La connaissance du mode ainsi que le mécanisme de rétention des T.A sur les roches-réservoirs lors des inondations en surfactants, nous permettrait ainsi de mettre en évidence une adsorption préférentielle sur ces types de minéraux.

Dans un premier temps, la cinétique et les isothermes d'adsorption de ces deux molécules séparées ont été réalisées dans le but de comprendre le mécanisme d'adsorption de chacun des composés sur des minéraux variés. Une étude similaire a ensuite été effectuée dans un deuxième temps faisant varier le pH ainsi que la salinité.

L'évolution des différentes concentrations en soluté a été suivie par la chromatographie liquide à haute performance CLHP. Différents modèles cinétiques d'adsorption (pseudo-premier ordre, pseudo second ordre) ont permis de déterminer les paramètres cinétiques d'adsorption et de comparer le comportement des deux molécules étudiées sur les roches en fonction de leurs propriétés physicochimiques.

En outre, les modèles d'isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich) ont permis de comparer les capacités d'adsorption des matériaux en fonction des molécules et de comprendre le

mécanisme d'adsorption et les interactions entre les groupements fonctionnels des roches réservoirs et des molécules adsorbées.

Dans cette étude, la concentration initiale C_0 est de 0,01mol/L et la longueur d'onde de dosage en UV (λ) sont données dans le tableau suivant

Tableau VI.3 : Paramètres physico-chimiques des produits chimiques étudiés

| Produit | S_{eau} (g.L ⁻¹) | pKa | λ_{max} |
|---------|---------------------------------------|-----|------------------------|
| SDS | 100 | 8,3 | 225 |
| SDBS | 85 | nc | 235 |

VI-2-1-Etude de la cinétique :

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des isothermes d'adsorption. On étudie ce paramètre dans le cas de la rétention des deux T.A par les roches de réservoirs. La forme des courbes représentées sur les figure VI.8 à VI.9 est typique des courbes de saturation avec une légère différence qualitative et quantitative.

Les Figures VI.8, présentent l'évolution de la capacité d'adsorption du SDS sur chaque minéral (Dolomite, Kaolinite, Bentonite, Grés et sable argileux) en fonction du temps à 25°C et à pH de la solution (7,23). La figure VI.9 représente l'évolution de la capacité d'adsorption du SDBS ainsi que du SDS avec une force ionique de (3% en masse de NaCl) et à pH=10,74 sur du sable argileux. Les résultats montrent que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre varie en fonction de la composition minéralogique des roches ainsi que du composé de T.A et des paramètres de la solution (force ionique, pH). Ainsi, l'équilibre est atteint à partir d'environ 60 min avec la dolomite, à partir de 180 min pour la kaolinite et la bentonite, à partir de 200 min pour les grés et le sable argileux. La cinétique d'adsorption semble être fortement influencée par la composition minéralogique de la roche ainsi que la masse molaire du composé adsorbé : le temps d'équilibre est plus long lorsque la masse molaire est plus élevée, cas du SDBS figure VI.9.

La même tendance est observée sur les courbes cinétiques provenant des expériences réalisées avec le composé de tensioactif SDS et ceci pour les différentes valeurs de pH et de salinité étudiées.

La capacité d'adsorption diminue fortement pour chaque matériau (65% pour le sable argileux, 78% bentonite, 85% pour la kaolinite, 60% pour les grés et 88% pour la dolomite) ce qui est vraisemblablement due à une compétition sur les sites d'adsorption de chaque matériau. La capacité d'adsorption est plus grande sur les roches ayant des sites chargés positivement due à la présence des carbonates (CaCO_3 et MgCO_3). La figure VI.9 montre que la capacité d'adsorption du sable diminue lorsque le pH augmente ceci est due a son influence sur la PCZ de la roche. Certes les études ont démontrés [38] que les sites positifs des carbonates deviennent négatifs à pH supérieur a 9, dans notre cas l'influence est assez minime, due à la faible présence de carbonate (tableau V.1) sur le sable argileux, de même la présence de NaCl diminue fortement la capacité d'adsorption. Ce phénomène s'explique par une compétition d'adsorption des ions de NaCl sur les sites d'absorption de la roche.

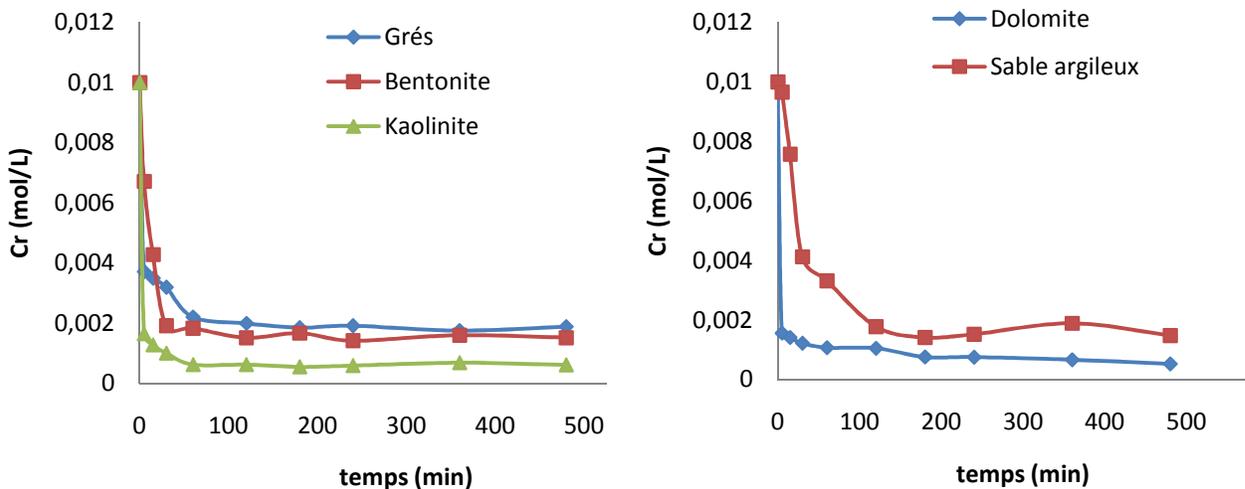


Figure VI.8 : Cinétique d'adsorption du SDS sur roches-réservoirs à pH=7,23

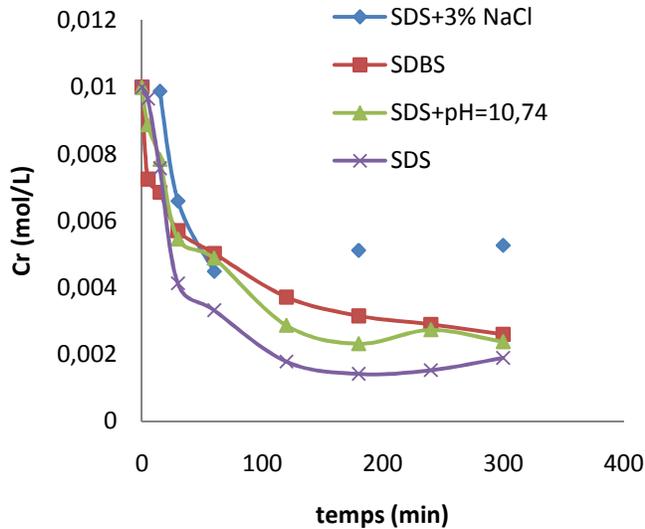


Figure VI.9 : Cinétique d'adsorption sur sable argileux

Les cinétiques d'adsorption des différents composés tensioactifs individuels sont correctement décrites par le modèle cinétique du pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation R^2 tous supérieurs à 0,98 (Table VI.2 et Figures VI.10 et VI.11).

Selon Ho et McKay (2000), l'adsorption est de type chimisorption, avec formation de liaisons de valence entre les fonctions de surface du matériau (adsorbant) et les différents composés tensioactifs étudiés. Les autres modèles cinétiques étudiés (pseudo-premier ordre) ne sont pas validés par cette étude (voir annexe III) car ils présentent des coefficients de corrélation trop faibles.

Lors de l'adsorption du tensioactif SDBS, les résultats montrent la même tendance : Dans le cas de l'étude de l'adsorption du SDS sur les différentes roches, les résultats montrent que la valeur de la constante de vitesse k_2 est d'autant plus grande que la quantité d'adsorption l'est aussi.

VI-2-1-1- Validation des modèles cinétiques

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des différents modèles discutés dans le troisième chapitre. Les cinétiques du SDS et SDBS ont été étudiées pour les différents supports argileux.

a) Modèle de pseudo premier ordre

La validité de l'équation de Lagergren Equation. IV.1 est d'abord testée en traçant $\ln(q_e - qt)$ en fonction de t . D'après les résultats cités en Annexe (III), il est clair que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention du SDS et du SDBS sur les différents types supports argileux étudiés.

b) Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre

A partir de l'équation représentative de la cinétique de pseudo second ordre (Equation. IV.2), sa forme linéaire nous a permis de calculer graphiquement la constante de vitesse k_2 en traçant qt/t en fonction de t .

Les figures VI.10 et VI.11 montrent que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre, et les valeurs de la constante k_2 pour le SDS et le SDBS sont montrées dans les tableaux VI.4 et VI.5.

Tableau VI.4 : Modèle de pseudo-second ordre appliqué à la cinétique d'adsorption du Surfactants SDS sur matériaux (roches de réservoirs) à 25 °C et pH=7,37

| | SDS, $M = 288.83 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$ | | |
|----------------|---|--|-------|
| Adsorbant | $q_e \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$ | $k_2 \text{ (mmol.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ | R^2 |
| dolomite | 0,547 | 0,161 | 0,99 |
| grés | 0,466 | 0,102 | 0,99 |
| kaolinite | 0,543 | 0,159 | 0,99 |
| sable argileux | 0,489 | 0,128 | 0,95 |
| bentonite | 0,537 | 0,156 | 0,99 |

Tableau VI.5 : Modèle de pseudo-second ordre appliqué à la cinétique d'adsorption des composés tensioactifs sur sable argileux à 25°C.

| | q_e (mmol.g ⁻¹) | K_2 (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹) | R^2 |
|--------------|-------------------------------|--|-------|
| SDS+3% NaCl | 0,282 | 0,0231 | 0,97 |
| SDS+pH=10.74 | 0,443 | 0,0935 | 0,98 |
| SDBS | 0,477 | 0,121 | 0,99 |

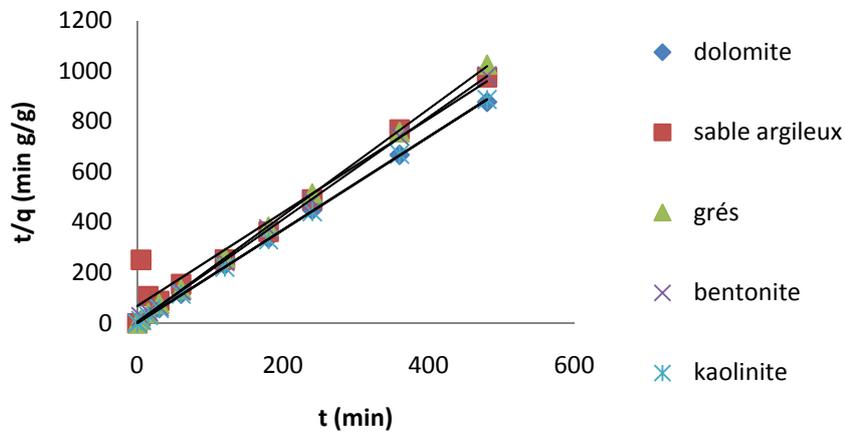


Figure VI.10 : modèle du pseudo-second ordre pour l'adsorption du SDS

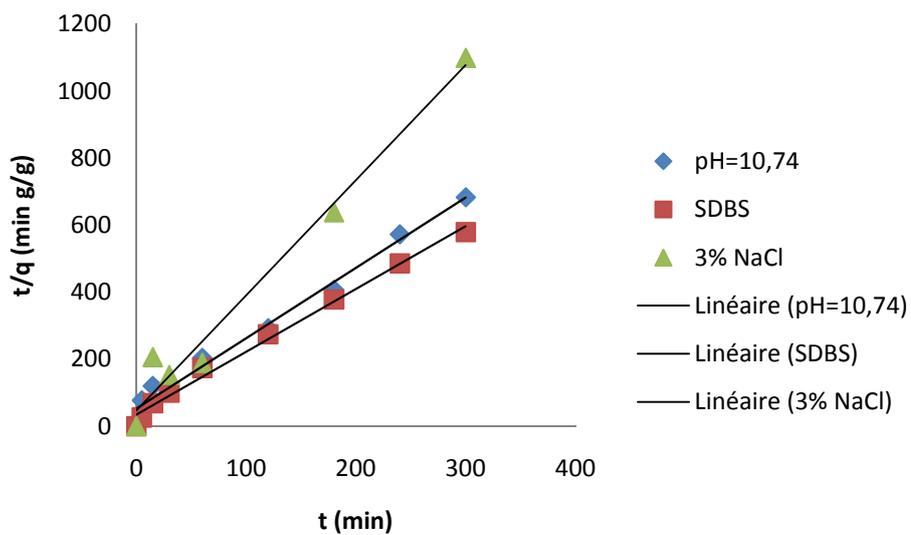


Figure VI.11 : modèle du pseudo-second ordre d'adsorption sur sable argileux

D'après les données de régression linéaire du modèle représenté sur les deux tableaux ci-dessus IV.4 et IV.5 et en se basant sur les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation qui sont proches de l'unité ~ 1 , il peut être conclu que les cinétiques de rétention du SDS et du SDBS par le grès, la dolomite et le kaolin sont très bien décrites par le modèle de pseudo second ordre. Par conséquent, l'adsorption dépend de la concentration (figure VI.11) de sel NaCl en conformité avec une nature d'une chimisorption.

VI-2-2- Etude des isothermes d'adsorption

Les Figures (VI.12 et VI.13) présentent les isothermes d'adsorption de la molécule de SDS sur les différentes roches (dolomite, kaolinite, bentonite, grès et la sable) à 25°C et pH de solution (7,37). La figure VI.14 représente quant à elle les isothermes d'adsorptions du SDBS ainsi que le SDS en présence du sel et de pH=10,34. Les temps d'équilibres ont été choisis conformément aux résultats présentés dans le paragraphe 4.2. D'après la classification de Giles, les isothermes sont de type L (classe de Langmuir) dans le sous-groupe 3 sans le plateau de saturation. Cette forme d'isotherme indique que l'adsorption de ces composés s'effectue selon un processus de "mouillage" du système microporeux et de la surface externe.

Dans toutes ces isothermes d'adsorption, elles sont correctement décrites par le modèle de Langmuir (coefficients de corrélation supérieurs à 0,98, Table VI.6 et VI.7). Ces résultats indiquent que l'adsorption de ces composés tensioactifs est de type chimisorption et se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites de même énergie, sans interaction entre les molécules adsorbées. Lors de l'adsorption des composés individuels, il est possible de classer les capacités maximales d'adsorption de la monocouche dans l'ordre suivant : SDBS > SDS et selon le matériau étudié dolomite > kaolinite > bentonite > sable argileux > grès.

L'adsorption, dans ce cas, semble être favorisée par la présence des sites positivement chargés (les carbonates), Ceci peut s'expliquer par le fait que l'adsorption des molécules de tensio-actifs est gouvernée par les interactions de type électrostatique entre les tensioactifs et les sites d'adsorption des roches. La capacité maximale d'adsorption est d'autant plus élevée que la quantité de carbonates l'est, c.à.d. un plus grand nombre de sites d'adsorption chargés positivement. La SDBS présente une faible quantité d'adsorption par rapport au SDS cela

peut être due à une limitation de diffusion due à la taille de la molécule. De même le NaCl diminue fortement la quantité maximale d'adsorption grâce à une compétitivité d'adsorption entre les ions du sel et le tensioactif. La valeur élevée du pH (10,74) transforme les sites chargés positivement en charge négative ceux-ci explique la diminution de la quantité maximale d'adsorption. La surface spécifique des roches peut, elle aussi, influencer la quantité d'adsorption ce que nous ne prendront pas en compte car les valeurs sont assez proches.

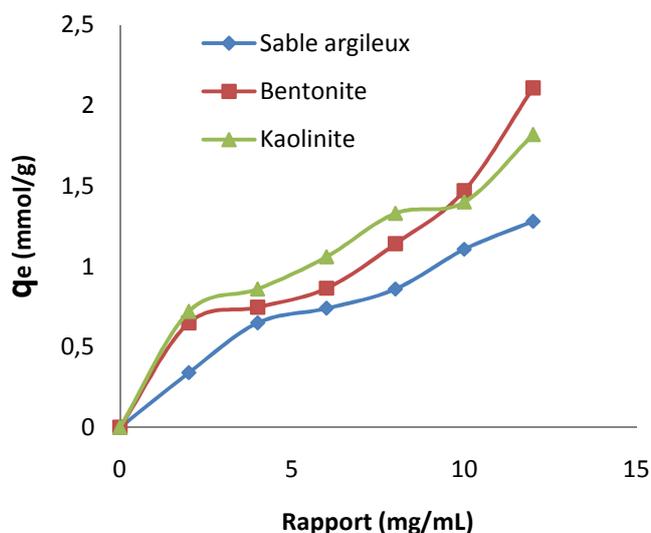


Figure VI.12 : Isotherme d'adsorption du SDS à pH=7,23

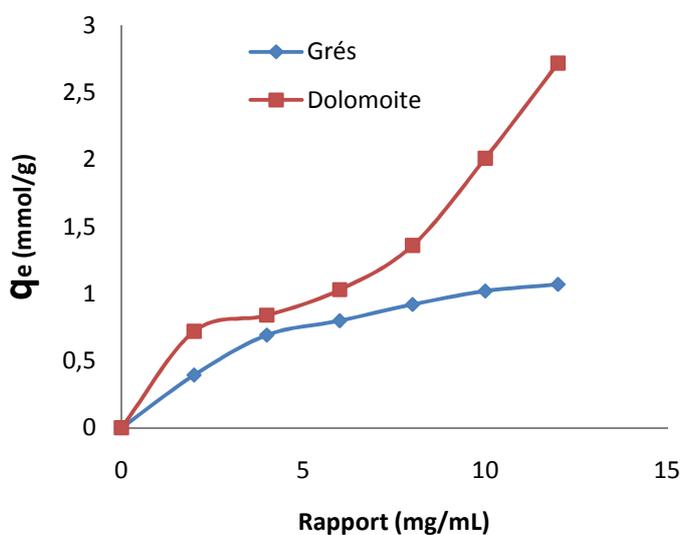


Figure VI.13 : Isotherme d'adsorption du SDS à pH=7,23

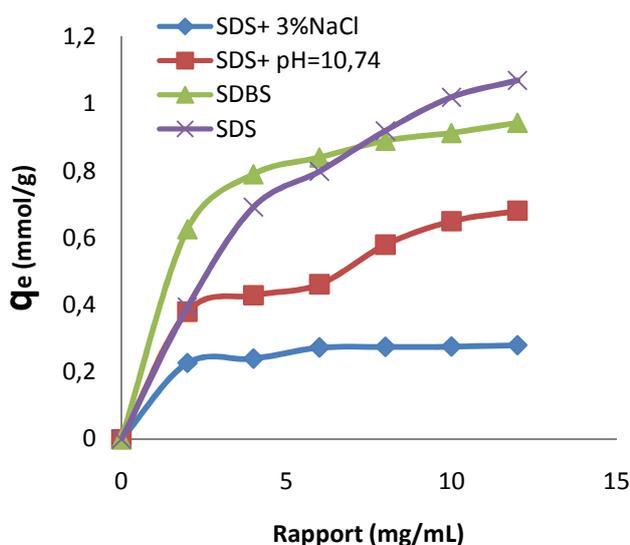


Figure VI.14 : Isotherme d'adsorption sur sable argileux

VI-2-2-1-modélisation des isothermes :

L'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la capacité d'adsorption maximale et de la nature d'adsorption.

Pour identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption des deux tensio-actifs étudiés sur les différents types d'adsorbants étudiés, les résultats expérimentaux obtenus ont été calculés selon les équations de Langmuir et Freundlich, dont les différents résultats sont présentés sur les tableaux ci-dessous.

Table VI.6. Modélisation par le modèle de Langmuir des isothermes d'adsorption du tensioactif SDS sur les différents matériaux (roches de réservoirs) à 25 °C pH=7,23.

| | SDS, $C_0 = 0.01$ (mol/L) Solubilité = 100 (g.L ⁻¹) | | | |
|----------------|--|--------------------------|-------|-------|
| Adsorbant | q_m (mmol.g ⁻¹) | b (L.g ⁻¹) | R_L | R^2 |
| Dolomite | 5.4 | 103.5 | 0,491 | 0.98 |
| Kaolinite | 4.24 | 101 | 0,497 | 0.99 |
| Bentonite | 3.62 | 90.341 | 0,525 | 0.99 |
| Sable argileux | 2.56 | 44.45 | 0,692 | 0.99 |
| Grés | 1.96 | 40.24 | 0,713 | 0.99 |

**Table VI.7. Modélisation par le modèle de Langmuir des isothermes d'adsorption sur
Sable argileux des tensioactifs SDS et SDBS à 25 °C pH=7,23.**

| | SDS, $C_0 = 0.01$ (mol. /L) Solubilité = 100 (g.L ⁻¹) | | | |
|--------------|--|--------------------------|-------|--------|
| soluté | q_m (mmol.g ⁻¹) | b (L.g ⁻¹) | R_L | R^2 |
| SDBS | 1.88 | 38.13 | 0,723 | 0.9843 |
| SDS+pH=10.74 | 1.38 | 22.654 | 0,815 | 0.9895 |
| SDS+3% NaCl | 0.92 | 13.877 | 0,875 | 0.9882 |

L'équation de Langmuir peut être représentée par cinq expressions linéaires qui diffèrent dans la façon de calculer la constante b et q_m . Cependant, il doit être noté que les équations de type 1 ($1/q_e = f(1/C_e)$) et 2 ($C_e/q_e = f(C_e)$) sont les plus utilisées.

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi l'intensité d'adsorption. Pour l'isotherme de Langmuir il est calculé selon l'équation $R_L = 1/(1 + bC_0)$,

Où

C_0 : la concentration initiale en tensio-actif dans la solution

$R_L = 0$: il est irréversible

$0 < R_L < 1$: favorable

$R_L = 1$: linéaire

$R_L > 1$: non favorable

Les isothermes du SDS et SDBS sont bien représentées par le modèle de Langmuir de type 1, avec une valeur de capacité maximale d'adsorption (5.4 mmol /g) nettement comparable à celle obtenue avec le grès (1,2 mmol/g) et celle de b et R_L appartenant au domaine de validité.

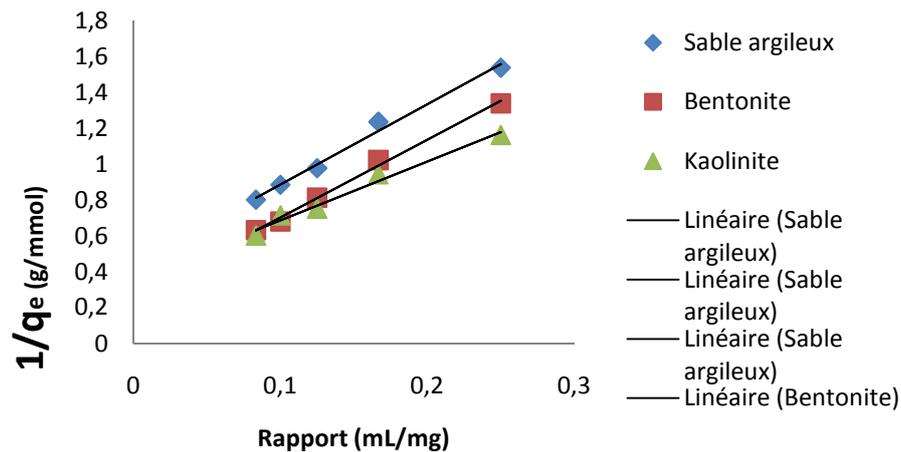


Figure VI.15 : model de Langmuir appliquer a l'isotherme d'adsorption du SDS

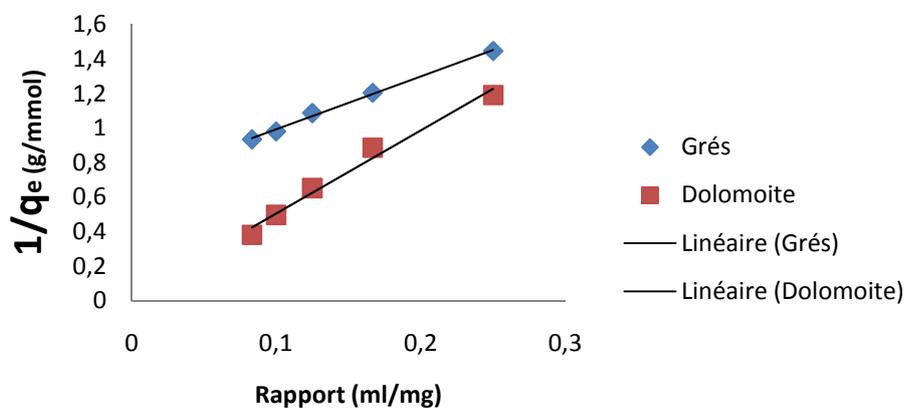


Figure VI.16 : Modèle de Langmuir appliquer à l'isotherme d'adsorption du SDS

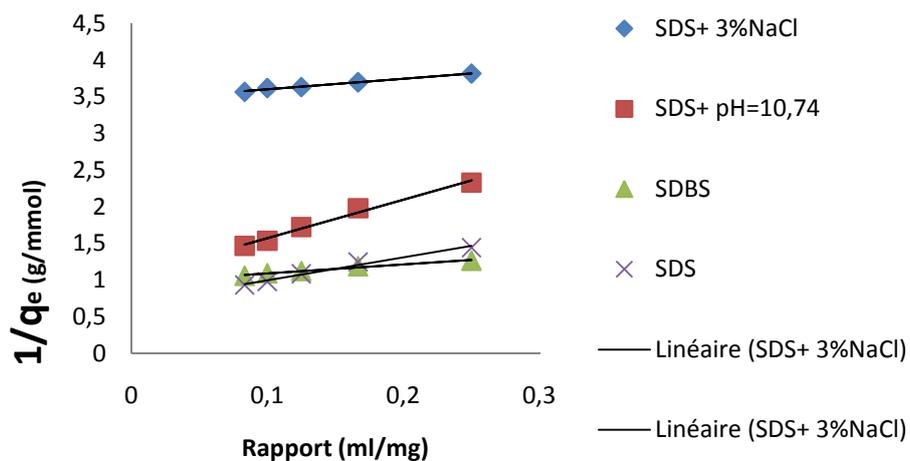


Figure VI.17 : Modèle de Langmuir appliqué à l'isotherme d'adsorption sur sable argileux

D'après les résultats présentés sur les tableaux VI.8 et VI.9 concernant les facteurs de corrélation, il est constaté que:

- les isothermes d'adsorption du SDS et SDBS sur les différents adsorbants sont représentées par le modèle de Freundlich, la valeur de $1/n$ est presque dans la limite du domaine de validité de $[0,3- 0,5]$ pour le grès et le sable argileux à pH de solution et $pH=10,74$ pour le SDS (tableau IV.8). En effet il n'existe pas une différence appréciable entre les valeurs des facteurs de corrélation de Freundlich et de Langmuir de type 1. Les modèles de Freundlich et du Langmuir peuvent aussi bien représenté.les résultats expérimentaux.

Table VI.8. Modélisation par le modèle de Freundlich des isothermes d'adsorption du tensioactif SDS sur les différents matériaux (roches de réservoirs) à 25 °C. pH=7,37

| Adsorbant/ constantes | SDS, $C_0 = 0.01$ (mol/l) Solubilité = 100 (g.L ⁻¹) | | |
|-----------------------|--|----------------|----------------|
| | 1/n | K _F | R ² |
| Dolomite | 0.929 | 0.169 | 0.9239 |
| Kaolinite | 0.644 | 0.343 | 0.9562 |
| Bentonite | 0.918 | 0.186 | 0.9115 |
| Sable argileux | 0.625 | 0.255 | 0.9374 |
| Grès | 0.296 | 0.496 | 0.918 |

Table VI.9. Modélisation par le modèle de Freundlich des isothermes d'adsorption sur Sable argileux des tensioactifs SDS et SDBS à 25 °C pH=7,23.

| Adsorbant/ constantes | SDS, $C_0 = 0.01$ (mol.mol ⁻¹) Solubilité = 100 (g.L ⁻¹) | | |
|-----------------------|---|----------------|----------------|
| | 1/n | K _F | R ² |
| SDBS | 0.184 | 0.605 | 0.95 |
| SDS+pH=10.74 | 0.461 | 0.218 | 0.91 |
| SDS+3% NaCl | 0.126 | 0.207 | 0.76 |

VI-2-2- Conclusion :

L'étude de l'adsorption des T.A anioniques sur roches-réservoirs a été réalisée afin de comprendre le mécanisme d'adsorption de ces molécules au sein d'un gisement lors du processus ASP. L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de montrer que le modèle du pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption des différents minéraux étudiés, impliquant ainsi un mécanisme d'adsorption de type chimisorption. L'exploitation des résultats obtenus, et notamment la valeur de la constante cinétique k_2 , montre que la cinétique d'adsorption des T.A est influencée par la composition minéralogique des roches et la présence de saumure ainsi que le pH. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir est adapté pour les isothermes expérimentales, confirmant le phénomène d'adsorption par chimisorption.

L'exploitation de ces résultats démontre que le principal facteur de rétention des T.A est dû à une attraction électrostatique des composés tensioactifs avec les sites d'adsorption chargés positivement.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail était une étude comparative du comportement de deux tensioactifs anioniques commerciaux (SDS, SDBS) dans un milieu salin ainsi que la mise en évidence de leur rétention dans les roches-réservoirs en tant qu'agents de récupération.

L'exploitation des résultats obtenus montre que les CMC ainsi que les IFT des deux tensioactifs sont très fortement influencées par la présence de sel. Ainsi ces résultats nous permettent de déterminer le degré de tolérance de ces T.A envers une saumure, qui constitue en général la solution micellaire d'inondation, pour la récupération améliorée du pétrole. A faible concentration (en moyenne 3% massique en NaCl), le sel favorise la baisse de la tension interfaciale ainsi que de la CMC pour les deux T.A, cependant au-delà de cette valeur, on remarque une intolérance au sel qui se traduit par un effet inverse.

Les tests d'adsorption en équilibre en batch, nous ont permis de mettre en évidence une adsorption préférentielle, due à la composition minéralogique des roches. Certes ces résultats ont montré que les roches carbonatées (CaCO_3 et MgCO_3) présentent les plus grandes quantités d'adsorption par rapport au sable, qui est constitué généralement de 90% de Quartz. Le phénomène de rétention semble être aussi influencé par la taille moléculaire des T.A ainsi que par les conditions du réservoir (pH et salinité).

La réussite du processus de récupération du pétrole par la méthode chimique avec le SDS et le SDBS, dépendra fortement des conditions du gisement; ces deux tensioactifs trouveront leur application en tant qu'agents de récupération, dans des gisements très faiblement carbonatés ainsi que dans une solution d'inondation avec une faible concentration en sel.

Perspectives

La récupération assistée du pétrole par la méthode chimique pourrait être une alternative très efficace à la récupération primaire et secondaire, étant donné que plus de deux tiers des gisements pétroliers dans le monde sont des gisements matures. La réussite de ce processus se basera donc sur une procédure expérimentale qui dépendra aussi de l'aspect technico-économique. Pour cela nous dirigerons nos recherches vers une sélection et une évaluation de nouveaux tensioactifs anioniques éthoxylé ou propoxylé qui ont prouvé leur efficacité, par le même protocole expérimental suivi dans cette recherche, avec l'étude du comportement ternaire surfactants-saumure-pétrole brut par la méthode de la goutte-tournante, ainsi qu'une simulation en trois dimensions de l'écoulement diphasique dans la structure du gisement pétrolier.

Bibliographie

- [1]. Seminars U.S.Senate comittee on homeland security and gouvernemental affairs (levin-coleman repport finds speculation adding to oil prices: put the cop back on the beat). , 27 juin 2009.
- [2]. Seminars U.S.Senate comittee on homeland security and gouvernemental affairs (investigation subcommittee release Levin-coleman report on excessive speculation in the natural Gas market-finds hedge fund amaranth distorted prices last summer)., 25 juin 2009.
- [3]. Pétrole: origine, production et traitement. Union pétrolière. 1^e édition 2003 : 10-15
- [4]. British Petroleum statistical review of world energy 2006.
<http://www.bp.com/sectiongenericarticle.do>.
- [5]. Greaser, G. R., and Ortiz J. R., “New Thermal Recovery Technology and Technology Transfer for Successful Heavy Oil Development,” SPE 69731, 12-14 March 2001.
- [6]. Lake, L. W., “Enhanced Oil Recovery“, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1989.
- [7]. Aoudia M, Al-Shibli M. N, Al-Kassimi L. H, Al-Maamari S. R, Al-Bemani A “Novel Surfactants for Low Interfacial Tension in a Wide Range of Surfactant Concentration and Temperature“. Journal of Surfactants and Detergents 9(3): 293, 2006.
- [8]. PERRODON A. Géologie du pétrole. Paris presse universitaire de France, p.440 1966
- [9]. Nelson, R. C. ”Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery”, Shah D. O., ed. New York, Plenum Press, pp 73-104. 1981
- [10]. Craig, F. F. Jr., The Reservoir Engineering Aspects of Water flooding, Monograph V. 3 of Henry L. Doherty series, Society of Petroleum Engineers of AIME, Dallas, 1971.
- [11]. Morrow, N. R., “Wettability and Its Effect on Oil Recovery,” Journal of Petroleum Technology, 1476-1484, Dec. 1990.
- [12]. Tayfun Babadagli , Yaman Boluk : “Oil recovery performances of surfactant solutions by capillary imbibitions“. Journal of Colloid and Interface Science 282 (2005) 162–175
- [13]. Healy, R. N. and Reed, R. L.: “Physicochemical Aspects of Microemulsion Flooding,” *SPEJ*, (October 1974), 491-501.
- [14]. ASPO France <http://www.aspofrance.org/>. Association de géophysiciens
- [15]. S. E. CHITOUR. “Chimie des surface, introduction a la catalyse“. 3^{eme} Edition O.P.U Alger, 1981.

- [16]. P. WHITHIER. “le pétrole, raffinage et genie chimique“. Institut français du pétrole, Edition technique, Tome I, 2^{ème} Edition 1972.
- [17]. C. H. GILES , A. PD’ SILVA et A. EASTON. “General treatment and classification of the solute adsorption isotherm“. *J. Colloid. Int. Sci* vol : 47 PP755-765 (1974).
- [18]. Ho, Y., Mc Kay, G., The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research* 34, 735. (2000)
- [19]. Freundlich, H., *Colloid and capillary chemistry*, Dutton and Co. (Ed.), New York 1909. Hsieh, C.T., Teng, H., Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions, *Carbon* 38, 863. (2000).
- [20]. Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361. (1918)
- [21]. Wesson, L. L., and Harwell, J. H., “Surfactant Adsorption in Porous Media”, *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, Schramm, L. L., ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [22]. Lake, L. W., “Enhanced Oil Recovery“, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1989.
- [23]. Glover, C. J., Puerto, M. C., Maerker, J. M., and Sandvik, E. L., “Surfactant Phase Behavior and Retention in Porous Media,” *SPEJ*, 183-193, June, 1979.
- [24]. Hirasaki, G. J., and Zhang, D. L., “Surface Chemistry of Oil Recovery from Fractured, Oil-Wet, Carbonate Formations,” SPE 80988, presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, TX, Feb. 2003.
- [25]. Grigg, R.B. and Bai B., “Sorption of Surfactant Used in CO₂ Flooding onto Five Minerals and Three Porous Media,” SPE 93100, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Woodlands, Texas, 2-4 February, 2005.
- [26]. Somasundaran, P., Celik, M., Goyal, A., and Manev, E., “The Role of Surfactant Precipitation and Redissolution in the Adsorption of Sulfonate on Minerals ”, SPE 8263, presented at the 54th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Las Vegas, Nevada, 1979.
- [27]. Celik, M. S., Manev, E. D., and Somasundaran, P., “Sulfonate Precipitation-Redissolution-Reprecipitation in Inorganic Electrolytes,” in *Interfacial Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, *AIChE Symposium Series* 212, 78, 86-96, 1982.
- [28]. Glover, C. J., Puerto, M. C., Maerker, J. M., and Sandvik, E. L., “Surfactant Phase Behavior and Retention in Porous Media,” *SPEJ*, 183-193, June, 1979.
- [29]. Hill, H. J. and Lake, L. W., “Cation Exchange in Chemical Flooding: Part3-Experimental,” *SPEJ*, 18(1978), 445-456.

- [31]. Hirasaki, G. J., Lawson, J.B., “An Electrostatic Approach to the Association of Sodium and Calcium with Surfactant Micelles,” SPE 10921, SPERE, 119-130, Mar., 1986.
- [30]. Hirasaki, G. J., “Ion Exchange with Clays in the Presence of Surfactant,” *SPEJ*, 181-191, Apr., 1982.
- [32]. Krumrine, P. H., Falcone, J. S., and Campbell, T. C., “Surfactant Flooding 1: The Effect of Alkaline Additives on IFT, Surfactant Adsorption, and Recovery Efficiency”, *SPEJ*, 503-513, Aug. 1982.
- [33]. Zhang MI-NA., Liao Xue-Pin., and Shibi., “Adsorption of surfactant on chromium leather waste “, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, Vol. 90 p.1, Aug. 2005.
- [34]. TOTAL; “fiche de données GAZOLE version : 4. (07), 2006.
- [35]. Gao, S., Li, H., Yang, Z., Pitts, M. J., Surkalo, H., and Wyatt, K., “Alkaline/Surfactant/Polymer Pilot Performance of the West Central Saertu, Daqing Oil Field”, *SPERE*, 181-188, Aug. 1996.
- [36]. Lin, S., and Hwang, H., “Measurement of Low Interfacial Tension by Pendant Drop Digitization”, *Langmuir*, **10**, 4703-4709, 1994.
- [37]. Mazer. N.A, Caray. M.C et Benadek. GB; *Journale de chimie physique*, vol, 1. P.373. 1982
- [38]. Zhang L, Liu S, Puerto M, Miller C. A, Hirasaki G. J, “ Wettability alteration and spontaneous imbibitions in oil-water carbonate formation“. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 52: 213. 2006.
- [39]. Akstinat, M.H., “Surfactants for EOR Process in High-Salinity Systems: Product Selection and Evaluation,” in *Enhanced Oil Recovery*, F.J. Fayers (ed.) New York: Elsevier, 1981.
- [40]. Miller, C. A., and Neogi, P., *Interfacial Phenomena*, Surfactant Science Series, V. 17, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.

ANNEXE I

1-Courbes d'étalonnages:

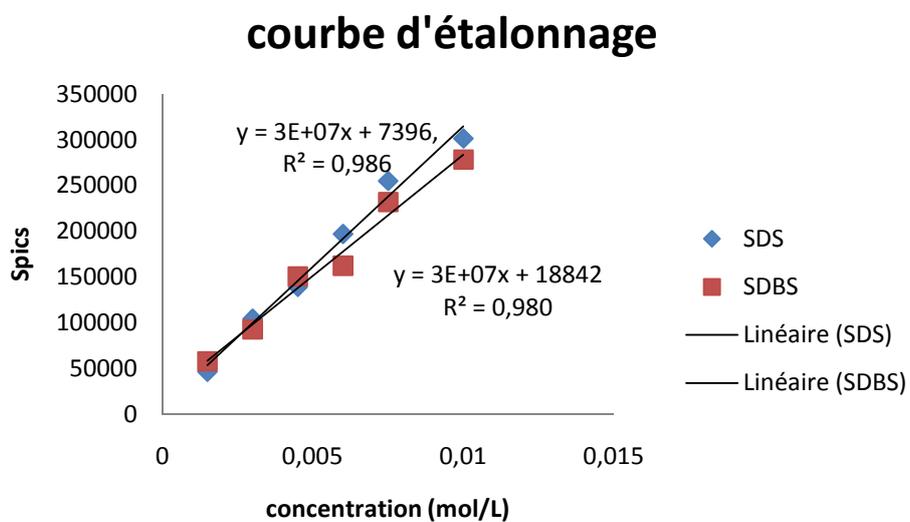


Figure 1: courbe d'étalonnage du SDS et SDBS par analyse HPLC

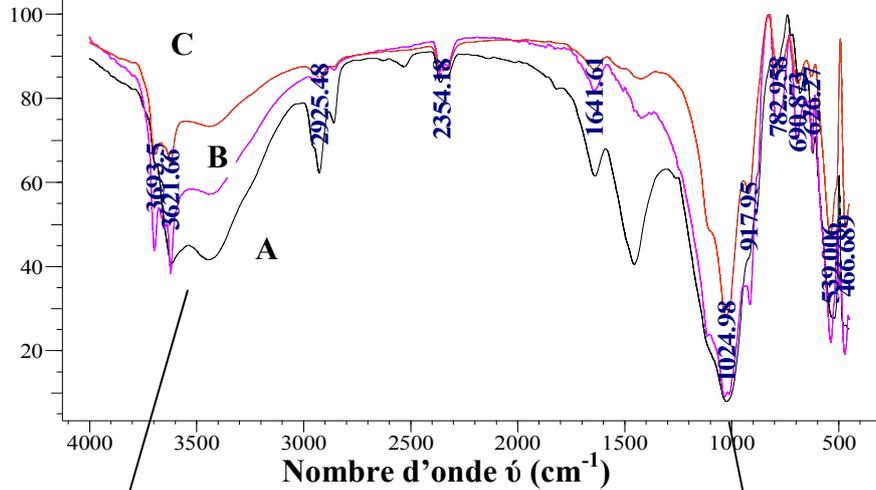
Tableau 1 : valeurs de la surface des pics pour le SDS et SDBS par HPLC

| Concent (mol/l) | 0,01 | 0,0075 | 0,006 | 0,0045 | 0,003 | 0,0015 |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Spics(SDS) | 301640 | 255233 | 197226 | 139218 | 104413 | 46406 |
| Spics(SDBS) | 278436 | 232030 | 162421 | 150820 | 92812 | 58000 |

ANNEXE II

2-Analyse par FTIR :

% Transmittance



Bande d'absorption liée aux ondes de vibration OH

Bande d'absorption liée aux ondes de vibration SiO

% Transmittance

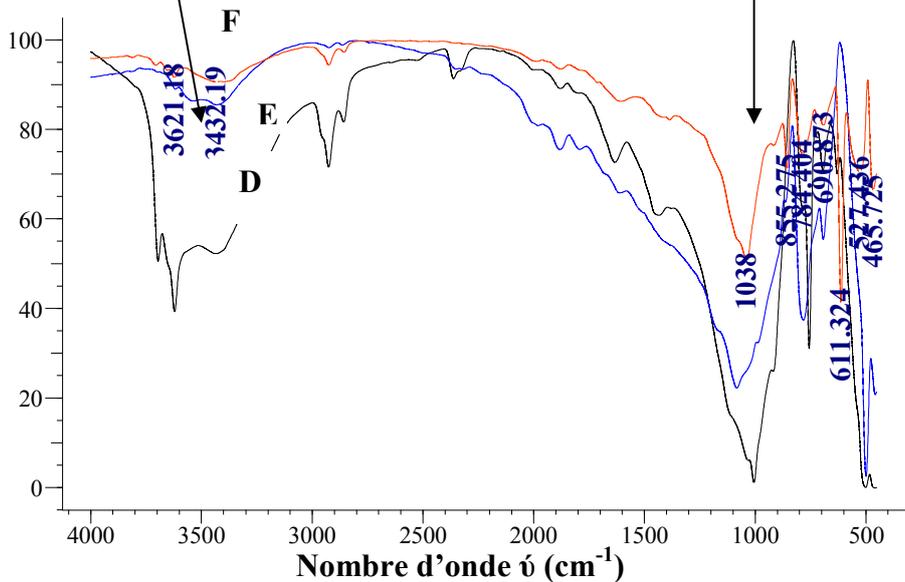


Figure 2 : Spectres infrarouge des différents échantillons de matériaux argileux utilisés. Avec :

| A | B | C | D | E |
|----------|-----------|-----------|------|-------|
| Dolomite | Bentonite | Kaolinite | Grès | Sable |

ANNEX III

Tableau 1 : Modèle de pseudo-premier ordre appliqué à la cinétique d'adsorption du Surfactants SDS sur matériaux (roches de réservoirs) à 25 °C et pH=7,37

| | SDS, $M = 288.83 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$ | | |
|----------------|---|--|-------|
| Adsorbant | $q_e \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$ | $k_1 \text{ (mmol.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ | R^2 |
| dolomite | 0,547 | 0,161 | 0,99 |
| grés | 0,466 | 0,102 | 0,99 |
| kaolinite | 0,543 | 0,159 | 0,99 |
| sable argileux | 0,489 | 0,128 | 0,95 |
| bentonite | 0,537 | 0,156 | 0,99 |

Tableau 2 : Modèle de pseudo-premier ordre appliqué à la cinétique d'adsorption des composés tensioactifs sur sable argileux à 25°C.

| | $q_e \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$ | $k_1 \text{ (mmol.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ | R^2 |
|--------------|------------------------------------|--|-------|
| SDS+3% NaCl | 0,282 | 0,0231 | 0,97 |
| SDS+pH=10.74 | 0,443 | 0,0935 | 0,98 |
| SDBS | 0,477 | 0,121 | 0,99 |

