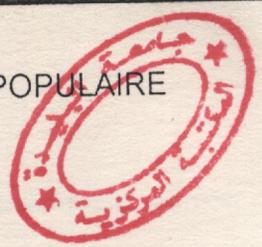


32-660-14-1

32-660-14-1

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DELEGUE AUX UNIVERSITES
UNIVERSITE DE BLIDA
INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

THESE DE MAGISTER

Présentée par :

Mme ZIANE Rania Née BOUALAM

TITRE

*Formulation et optimisation de
microémulsion dans les conditions du
gisement de tinfouye : application en
récupération assistée du pétrole*

SOUTENU PUBLIQUEMENT DEVANT LE JURY :

- | | | |
|-----------------|---|---|
| PRESIDENT : | Mr S.E CHITOUR | PROFESSEUR (E.N.P.) |
| EXAMINATEUR : | Mr Z.KESSAISIA
Mr H.KHALAF
Mr A.KELIL | PROFESSEUR (U.S.T.H.B.)
MAITRE DE CONFERENCES (UB)
MAITRE DE CONFERENCES (UB) |
| MEMBRE INVITE : | Mr M.HARIZI | DIRECTEUR DE DEVELOPPEMENT |
| RAPPORTEUR : | Mr M.AOUDIA | PROFESSEUR (UB) |

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie des Colloïdes et des Surfaces de l'Institut de Chimie Industrielle (Université de Blida).

Je tiens à remercier vivement M^r Mohamed Aoudia , Professeur à l'Université de Blida , et à lui exprimer toute ma reconnaissance d'avoir bien voulu diriger cette étude en me faisant bénéficier de son expérience , de ses connaissances et de sa compétence . Je ne saurais trop le remercier pour l'aide qu'il m'a prodiguée .

Je tiens également à remercier M^r T , Aouak , enseignant à l'Université de Blida pour toute son aide , particulièrement pour l'assistance dans l'obtention de certains produits chimiques utilisés dans cette étude .

J'exprime ma profonde gratitude à M^r. S. E. Chitour pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider ce jury .

Je remercie également Messieurs H . Khallaf . , A . Kellil , Z . Kessaisia et M . Harizi d'avoir accepté de faire partie du jury .

Je remercie tous les membres de l'équipe technique du Laboratoire de Cinétique de l'Institut de Chimie Industrielle de l'Université de Blida pour les moyens de travail qu'ils ont mis à ma disposition .

DEDICACES

Je ne saurais trop remercier mon mari Kamel-eddine por son soutien moral et pour l'aide qu'il m'a apporté durant mes années de travail.

A la mémoire de mon cher Père Abdou

A la mémoire de ma chère Mère Fatima

Enfin que tous les membres de ma famille trouvent ici un témoignage de ma reconnaissance.

A mes frères Kamel et Ali

A mes oncles Abdel Kader et Abdel Moutamad

A mes cousins Kamel, Kamel, Kamel et Kamel

A mes neveux Kamel et Kamel

A tous ceux qui me sont CHERS

ABSTRACT

Optimized Winsor IV microemulsion was defined at Tinfouyé reservoir conditions and its composition was: Water formation - Crude - Enordet 395 / 60 (15 %) - Butanol (6 %) . The formulation and optimisation were done in two steps: optimisation with respect to butanol (in the absence of surfactant) , followed by an optimisation with respect to the surfactant .

Optimised Winsor III microemulsions were also defined at reservoir conditions with the following compositions: Water formation - Crude - Dodiflood surfactants - Butanol . Some systems were formulated with water at different salinities .

Finally , optimised alcohol - free Winsor systems were formulated with a serie of surfactants having the general molecular structure $C_{13}(PO)_nSO_3Na$, PO being a propoxyl group . However , the water salinity at optimum was relatively higher than formation water salinity . Thus , for the composition $C_{13}(PO)_{4.7}SO_3Na / C_{13}(PO)_2SO_3(90/10)$, S^* was equal to 7.2 with an optimum solubilisation parameter $\sigma^* = 10$. Modeling of the crude was performed and an Equivalent Alkane Carbon Number (EACN) of 8.5 was attributed to the crude of Tinfouyé

RESUME

Une microémulsion optimisée du type Winsor IV a été définie dans les conditions du gisement de Tinfouyé dont la composition est : Eau de formation - brut - Enordet 395 / 60 (15 %) - Butanol (6 %) . La formulation et l'optimisation a été réalisée en deux étapes : optimisation par rapport au co - tensioactif (en l'absence de tensioactif) , suivie d'une optimisation par rapport au tensioactif .

Des microémulsions optimisées du type Winsor III ont été formulées dans les conditions de réservoir avec les compositions suivantes : Eau de formation - Brut - Dodiflood - Butanol . Certains systèmes ont été formulés à différentes salinités .

Enfin , des microémulsions optimisées du type Winsor III , sans alcool , ont été formulées avec une série de tensioactifs de structure moléculaire $C_{13}(PO)_nSO_3Na$, PO étant un groupement propoxylyle . Cependant , la salinité de l'eau à l'optimum était relativement plus élevée que celle de Tinfouyé . Ainsi , pour le système $C_{13}(PO)_{4.7}SO_3Na / 13(PO)_2SO_3Na(90/10)$, S^* était égal à 7.2 avec un paramètre de solubilisation optimal $\sigma^* = 10$. Une modélisation du brut de Tinfouyé a permis d'attribuer à ce brut un alcane équivalent ayant un nombre de carbone égal à 8.5 .

- سلخ - ص -

مده الدراسة تساهم في تفاضل الأنظمة ما عريت نسيط
نسيط موازي في شروط طبقة النفط التنفاوي.
دراسة تفاضلية أوى أنجزت بالنسبة لنسيط موازي في غياب نسيط عن
طريق عملية التحليل اللوني (كوجاتوغرافيا) في الطور الغازي. الدراسة
التفاضلية بالنسبة للمواد النشيطة ، وخصوصا أنشطة مكبرونشطة ، أنجزت
عن طريق دراسة سلوكها انطوري وبتواجد الكمية انفسوي من المواد
النشيطة الموازية. لقد درسنا كل الأنشطة المتوفرة من وجهة نظر
سلوكها الطوري لتحديد تركيزها الأعظم المؤدي الى أحسن شروط إعادة
بعث الزيت لتعصون على أنظمة احادية انطور.
في آخر مرحلة من دراستنا استعملنا أنواع أخرى من المواد النشيطة
 $C_{13}(PO)_n$ ($n = 2$ و $n = 4,7$) التي يمكن استعمالها بدون كحول حتى نصحح عملية
التفاضل بالنسبة للأنظمة المذكورة في شروط الطبقة النفطية لتنفاوي.
النتائج المحصلة عليها مكنتنا من تمثيل نفط تنفاوي بزيت ذو نمية
كربونات.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	Page 1
CHAPITRE I : APPLICATION DES TENSIOACTIFS A LA RECUPERATION ASSISTEE DU PETROLE .	Page 4
I.1 Piégeage Du Pétrole .	Page 4
I.2 Rôle Des Tensioactifs .	Page 9
I.3 Principe Du Procédé De Récupération Assistée	Page 9
I.4 Difficultés D'application De La Récupération Assistée Dans Les Conditions De Gisement	Page 11
CHAPITRE II : COMPORTEMENT DE PHASE DES SYSTEMES TENSIOACTIF - EAU - HUILE .	Page 13
II.1 Théorie	Page 13
II.1.1 Les Microémulsions	Page 13
II.1.2 Rôle Du Cotensioactif (Alcool)	Page 19
II.2 Revue Bibliographique	Page 21
CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE	Page 24
III.1 Produits Chimiques	Page 24

III.2 Comportement De Phase	Page 32
III.3 Chromatographie En Phase Gazeuse	Page 35
III.3.1 Principe	Page 35
III.3.2 Conditions Opératoires	Page 36
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION	Page 38
IV.1 Formulation Et Optimisation Des Microémulsions Type Winsor IV dans les conditions de gisement .	Page 38
IV.1.1 Optimisation par rapport à l'alcool	Page 39
IV.1.2 Optimisation par rapport au tensioactif	Page 42
IV.2 Formulation Et Optimisation De Systèmes Winsor III En Présence De Cotensioactif .	Page 48
IV.3 Formulation Et Optimisation De Systèmes Winsor III En L'absence De cotensioactif . Modélisation Du Brut De Tinfouyé .	Page 53
IV.3.1 Formulation Et Optimisation De Systèmes Winsor III En L'absence De Cotensioactif .	Page 53
IV.3.2 Modélisation Du Brut De Tinfouyé.	Page 69
CONCLUSION	Page 74
BIBLIOGRAPHIE	Page 76

INTRODUCTION

De nos jours, sur les gisements pétroliers exploités, en moyenne 20% du pétrole en place est extrait par les méthodes de **recupération primaire** (utilisation de l'énergie propre du gisement : décompression des fluides, expansion des gaz dissous, poussée de l'aquifère) et **secondaire** (injection d'eau ou de gaz non miscibles afin de maintenir la pression du gisement). Ces méthodes de récupération secondaire (1, 2, 3) sont actuellement très utilisées : la moitié de la production américaine provient des gisements exploités par ces techniques (4)

Cependant, le taux de récupération reste relativement faible et une grande partie du brut (environ 75%) reste piégée, à l'intérieur des roches réservoirs, par les forces capillaires et ne peut être déplacée par l'eau (ou le gaz non miscible) injectée. Ceci s'explique par le fait que l'**efficacité de balayage** de l'huile par l'eau E_b (rapport du volume du réservoir effectivement balayé sur le volume total du réservoir) est faible à cause de la grande mobilité de l'eau relativement à celle de l'huile et que l'**efficacité de déplacement** E_d (rapport de la quantité d'huile effectivement déplacée sur le volume de la quantité initialement présente dans la zone balayée par le fluide déplaçant) reste faible à cause de l'importance des forces capillaires.

Aussi, depuis les années 50, des recherches ont été entreprises pour améliorer à la fois l'efficacité de balayage E_b du fluide déplaçant (par abaissement de la différence des viscosités entre le brut et le fluide injecté) et l'efficacité de déplacement E_d (par abaissement des forces capillaires, ce qui est équivalent à une réduction de la tension

interfaciale entre le brut et l'eau de formation). Ces recherches ont conduit à de nouvelles techniques de récupération appelées **Récupération Assistée Du Pétrole (RAP)**. Ces procédés sont classés en trois catégories (5-8) :

- Les procédés thermiques : injection cyclique ou continue de vapeur, combustion in situ sèche ou humide dans le but d'apporter de la chaleur au gisement et de réduire la viscosité du brut. Ces procédés s'adressent surtout aux pétroles lourds et aux bitumes.

- Les procédés par injection de gaz miscibles avec l'huile.

- Les procédés chimiques qui utilisent des solutions d'additifs chimiques dans l'eau (tensioactifs, polymères, soude ..) pour améliorer l'injection d'eau soit par une réduction de la tension interfaciale eau/huile (tensioactif), soit par une augmentation de la viscosité de l'eau d'injection (polymères) soit par une combinaison de ces deux méthodes.

L'objectif de notre travail est de formuler et d'optimiser des microémulsions en vue de leur utilisation dans une opération de récupération assistée dans les conditions du gisement Algérien de Tinfouyé. Notre étude a été réalisée en trois parties:

- Formulation et optimisation de microémulsions du type Winsor IV (systèmes monophasiques correspondant à une solubilisation complète de l'huile et de l'eau) en présence d'un costensioactif (alcool). Une telle optimisation a été effectuée en deux étapes : optimisation par rapport au cotensioactif (alcool) suivie d'une optimisation par rapport au tensioactif.

- Formulation de systèmes triphasiques en présence de cotensioactif et obtention de phases moyennes (type Winsor III) dans les conditions de gisement .

- Formulation et optimisation de microémulsions (type Winsor III) en l'absence de cotensioactif et modélisation du brut de Tinfouyé.

APPLICATION DES TENSIOACTIFS A LA RECUPERATION ASSISTEE DU PETROLE

L'utilisation des tensioactifs en récupération assistée du pétrole remonte à plusieurs années. En effet, en 1927, Atherton (9) proposa l'idée d'injecter une solution de savon afin d'améliorer la récupération du brut. En 1929, Degroot (10) déposa un brevet concernant l'application d'une solution aqueuse de tensioactifs comme moyen d'améliorer la récupération du pétrole. Depuis cette date, plusieurs travaux (brevets, publications techniques) ont introduit une variété de méthodes de récupération assistée utilisant les tensioactifs. Dans ce chapitre, une brève discussion de ces méthodes est présentée.

1.1. Piégeage du Pétrole

La récupération assistée par les tensioactifs est généralement réalisée lorsque la récupération secondaire par injection d'eau n'est plus économique. A la suite de ce balayage à l'eau (devant une opération de récupération secondaire), le rocher réservoir est alors soit complètement mouillable à l'eau ou au contraire mouillable à l'huile. Dans le cas d'un réservoir mouillable à l'eau (cas le plus fréquent), les différentes gouttes d'huile sont capturées par le rocher réservoir et l'eau. Ces gouttes sont piégées entre les pores par des forces capillaires (Figure 1.1). Une force hydrodynamique donne naissance à une différence de pression de part et d'autre des deux interfaces eau - huile de la goutte. Cette différence de pression est équilibrée par la force capillaire due à la différence des courbures des deux interfaces eau - huile de la goutte de pétrole. Une représentation schématisée de la goutte de

CHAPITRE I

APPLICATION DES TENSIOACTIFS A LA RECUPERATION ASSISTEE DU PETROLE

L'utilisation des tensioactifs en récupération assistée du pétrole remonte à plusieurs années. En effet, en 1927, Atkinson (9) proposa l'idée d'injecter une solution de savon afin d'augmenter la récupération du brut. En 1929, Degroot (10) déposa un brevet concernant l'injection d'une solution aqueuse de tensioactifs comme moyen d'améliorer la récupération du pétrole. Depuis cette date, plusieurs travaux (brevets, publications techniques) ont introduit une variété de méthodes de récupération assistée utilisant les tensioactifs. Dans ce chapitre, une brève discussion de ces méthodes est présentée.

I.1. Piégeage du Pétrole

La récupération assistée par les tensioactifs est généralement réalisée lorsque la récupération secondaire par injection d'eau n'est plus économique. A la suite de ce balayage à l'eau (durant une opération de récupération secondaire), la roche réservoir est alors soit complètement **mouillable** à l'eau ou au contraire mouillable à l'huile. Dans le cas d'un réservoir mouillable à l'eau (cas le plus fréquent), les différentes gouttes d'huile sont entourées par la roche réservoir et l'eau. Ces gouttes sont piégées entre les pores par des forces capillaires (Figure I.1). Une force hydrodynamique donne naissance à une différence de pression de part et d'autre des deux interfaces eau - huile de la goutte. Cette différence de pression est équilibrée par la force capillaire due à la différence des courbures des deux interfaces eau - huile de la goutte de pétrole. Une représentation schématique de la goutte de

Une page dont un peu de la roche réservoir est illustrée par la figure 1.2. La différence de pression à chaque interface de la goutte est donnée par la relation de Laplace (1)

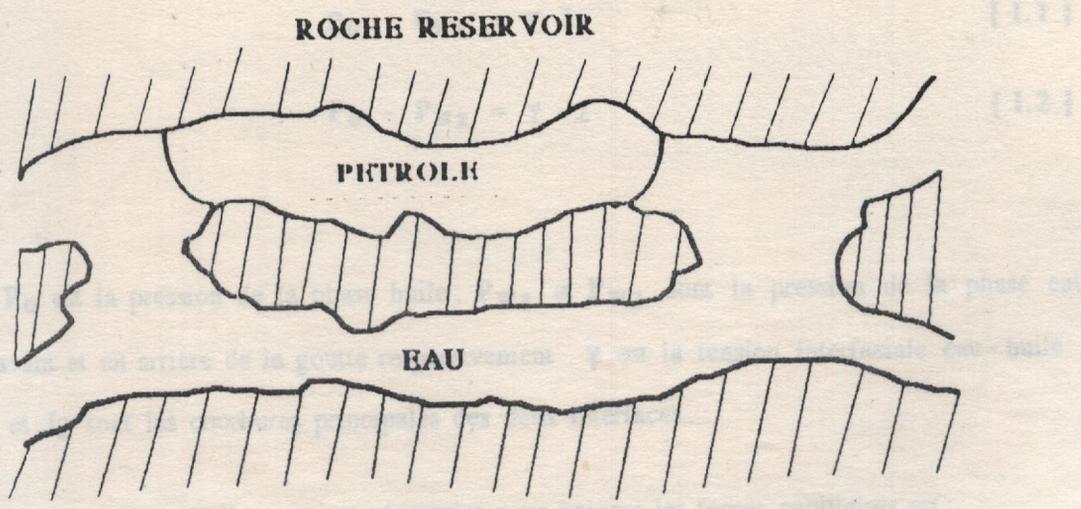


Figure 1.1. Gouttelette de pétrole piégée dans la roche réservoir .

$$p = \gamma (\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}) \quad [1.3]$$

En raison des faibles dimensions des pores, les menisques peuvent être assimilés à des surfaces sphériques, les courbures principales sont alors données par les relations:

$$R_1 = \frac{r}{\cos \theta} \quad [1.4]$$

$$R_2 = \frac{r}{\sin \theta}$$

brut piégée dans un pore de la roche reservoir est illustrée par la Figure 1.2. La différence de pression à chaque interface de la goutte est donnée par la relation de Laplace (11) :

$$P_o - P_{w1} = \gamma J_1 \quad [1.1]$$

$$P_o - P_{w2} = \gamma J_2 \quad [1.2]$$

où P_o est la pression de la phase huile, P_{w1} et P_{w2} sont la pression de la phase eau en avant et en arrière de la goutte respectivement, γ est la tension interfaciale eau-huile, J_1 et J_2 sont les courbures principales des deux interfaces.

La différence de pression nécessaire pour vaincre les forces capillaires est :

$$\begin{aligned} P &= P_{w2} - P_{w1} \\ &= \gamma (J_1 - J_2) \end{aligned} \quad [1.3]$$

En raison des faibles dimensions des pores, les menisques peuvent être assimilés à des surfaces sphériques, les courbures principales sont alors données par les relations :

$$\begin{aligned} J_1 &= 2 / R_1 \\ J_2 &= 2 / R_2 \end{aligned} \quad [1.4]$$

et la différence des pressions capillaires est égale à

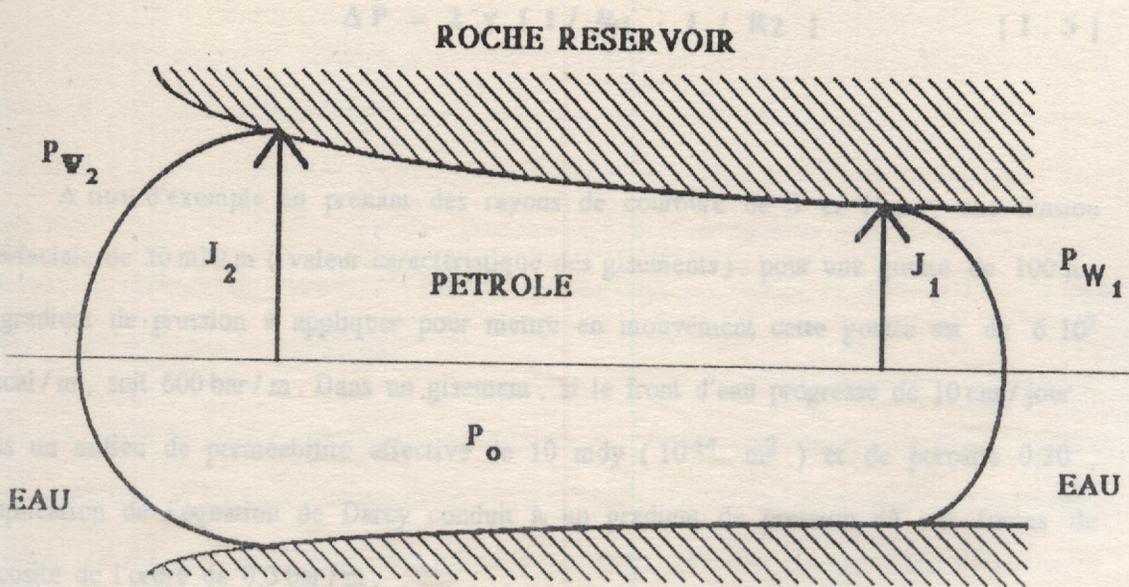


Figure I.2. Schéma d'une goutte de pétrole piégée par les forces capillaires.

Ces chiffres montrent l'importance considérable des forces capillaires et l'impossibilité de déplacer le pétrole par une injection d'eau dans des conditions expérimentales qui ne créent que la circulation résiduelle en boucle après une injection d'eau et la valeur du nombre capillaire N_c (nombre sans dimension) qui représente le rapport entre les forces de viscosité et les forces capillaires.

$$N_c = \frac{\rho v}{\gamma} \quad [1.6]$$

où γ est la tension interfaciale eau-pétrole, ρ est la viscosité du fluide déplaçant, v est la vitesse du front. Lors d'un balayage d'un réservoir par l'eau (occupations secondaires), le nombre capillaire est de l'ordre de 10^4 à 10^7 . Afin de vaincre les forces capillaires, le

et la différence des pressions capillaires est égale à :

$$\Delta P = 2 \gamma \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad [1.5]$$

A titre d'exemple en prenant des rayons de courbure de 5 et 10 μ , une tension interfaciale de 30 mN/m (valeur caractéristique des gisements), pour une goutte de 100 μ , le gradient de pression à appliquer pour mettre en mouvement cette goutte est de 6 10^7 Pascal / m , soit 600 bar / m . Dans un gisement , si le front d'eau progresse de 10 cm / jour , dans un milieu de perméabilité effective de 10 mdy (10^{-14} m²) et de porosité 0,20 , l'application de l'équation de Darcy conduit à un gradient de pression dû aux forces de viscosité de l'ordre de 0,3 bar / m .

Ces chiffres montrent l'importance considérable des forces capillaires et l'impossibilité de déplacer cette goutte par simple injection d'eau . Aussi , des corrélations expérimentales ont été établies entre la saturation résiduelle en huile après une injection d'eau et la valeur du nombre capillaire N_c (nombre sans dimension) qui représente le rapport entre les forces de viscosité et les forces capillaires :

$$N_c = \mu v / \gamma \quad [1.6]$$

où γ est la tension interfaciale eau - huile , μ est la viscosité du fluide déplaçant , v est la vitesse du front . Lors d'un balayage d'un réservoir par l'eau (récupération secondaire) , le nombre capillaire est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} . Afin de vaincre les forces capillaires , le

nombre capillaire doit être augmenté de 4 à 5 ordres de grandeurs , ce qui , traduit en termes de tension interfaciale , implique des valeurs de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mN/m (12)

I.2. Role Des Tensioactifs

Une des méthodes utilisées pour réduire la tension interfaciale entre l'eau et l'huile consiste à utiliser des tensioactifs . Les sulfonates de pétrole sont les tensioactifs les plus utilisés en récupération assistée à cause de leur abilité à réduire la tension interfaciale , leur faible coût et leur grande disponibilité . Des études (13) ont montré que ces sulfonates de pétrole sont capables de générer des tensions interfaciales de l'ordre de 10^{-4} mN/m à des faibles concentrations de tensioactifs .

Lorsque la tension interfaciale est abaissée , les forces visqueuses vont alors déplacer les gouttes d'huile à l'extérieur des pores . Ces gouttes coalescent et éventuellement forment un banc d'huile qui , à son tour , va déplacer une autre quantité d'huile . Afin d'obtenir un taux de récupération élevé , une concentration suffisante de tensioactif doit être utilisée pour éviter la dissipation du banc d'huile formé (10) . Cependant , l'adsorption du tensioactif à la surface de la roche et sa faible solubilité à des concentrations de sels élevées peuvent entraîner des pertes considérables de tensioactifs .

I.3. Principe Du Procédé De Récupération Assistée

Le principe du procédé est le suivant : dans une formulation contenant du pétrole à la saturation résiduelle , on injecte un bouchon de solution micellaire de composition appropriée suivi d'une injection de solution de polymères , elle même poussée par de l'eau (Figure I.3)

Selon la nature du gisement , on distingue deux techniques de mise en oeuvre des solutions micellaires . La première consiste en une solution aqueuse de tensioactif à des concentrations de l'ordre de 1 à 2% en poids et les volumes injectés sont de l'ordre de 20 à 30% du volume des pores . La deuxième technique consiste à injecter un volume de l'ordre

de 10% en volume des pores d'une solution concentrée en tensioactifs (15% en poids). Ces systèmes peuvent contenir en outre un hydrocarbure, on parle alors de microémulsions.

En pratique, les formulations utilisées dans des opérations sur champ ont des compositions qui varient entre ces deux extrêmes. Souvent, un stabilisant, appelé co-tensioactif, est ajouté à la formulation; c'est généralement un alcool primaire, secondaire ou tertiaire de faible poids moléculaire (C_3 à C_6).

1.4. Difficultés D'Application De La Récupération Assistée Dans Les Conditions De Gisement

Plusieurs mécanismes de dégradation conduisent à la perte des propriétés des solutions de tensioactifs au cours du balayage. Parmi ceux-ci, l'adsorption du tensioactif sur la roche réservoir est certainement le mécanisme le plus important. Cette adsorption entraîne une perte considérable des produits injectés (tensioactif, polymère), particulièrement lorsque la roche réservoir est constituée de grès à forte teneur en argiles en raison des grandes surfaces spécifiques développées par ces minéraux. A titre indicatif, plus de 1000 grammes de tensioactifs peuvent être adsorbés par 1 m^3 de roche.

Un autre facteur de dégradation des solutions injectées réside dans la diffusion - dispersion qui contribue à la diminution des concentrations en produits actifs et à la modification des propriétés initiales. Cette dégradation est en partie contrôlée par un choix judicieux des viscosités des solutions injectées.

Un dernier facteur, et non des moindres, concerne la stabilité et la compatibilité chimique de la solution injectée dans les conditions de gisement. Les problèmes physico-chimiques posés sont nombreux. On peut citer :

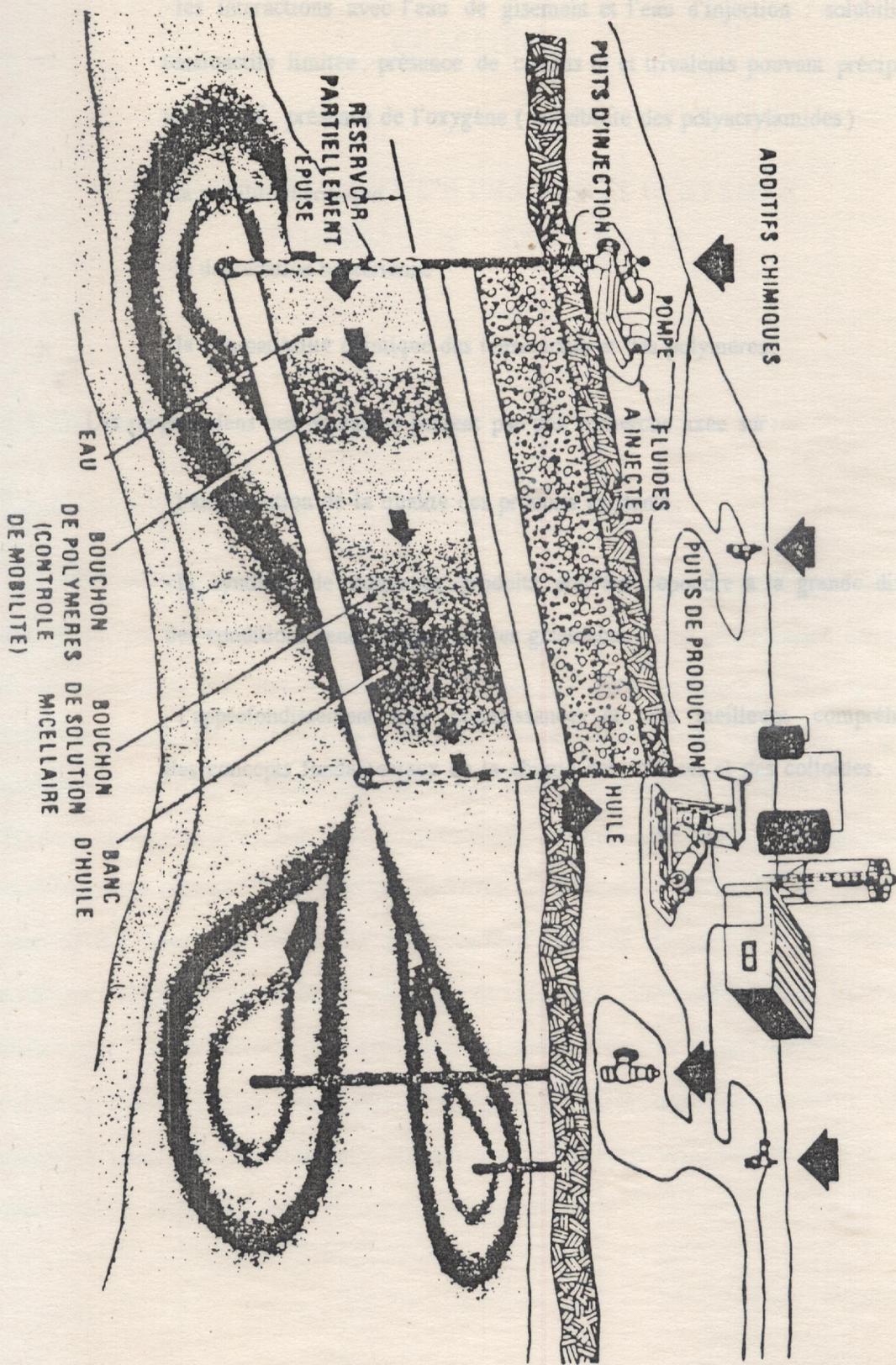


Figure I.3. Principe du procédé de récupération assistée du pétrole par voie chimique (Injection de tensioactifs et de polymères)

- les interactions avec l'eau de gisement et l'eau d'injection : solubilité des tensioactifs limitée, présence de cations di et trivalents pouvant précipiter le tensioactif, présence de l'oxygène (sensibilité des polyacrylamides)

- la stabilité thermique

- la dégradation bactérienne

- la compatibilité chimique des tensioactifs et des polymères.

Les progrès dans ces domaines passent par une recherche axée sur :

- l'amélioration de la qualité des produits existants.

- la synthèse de nouveaux produits pouvant répondre à la grande diversité des conditions rencontrées dans les gisements.

- l'approfondissement des connaissances et une meilleure compréhension des concepts fondamentaux de la chimie des surfaces et des colloïdes.

CHAPITRE II

COMPORTEMENT DE PHASE DES SYSTEMES TENSIOACTIF - EAU - HUILE

II.1. THEORIE

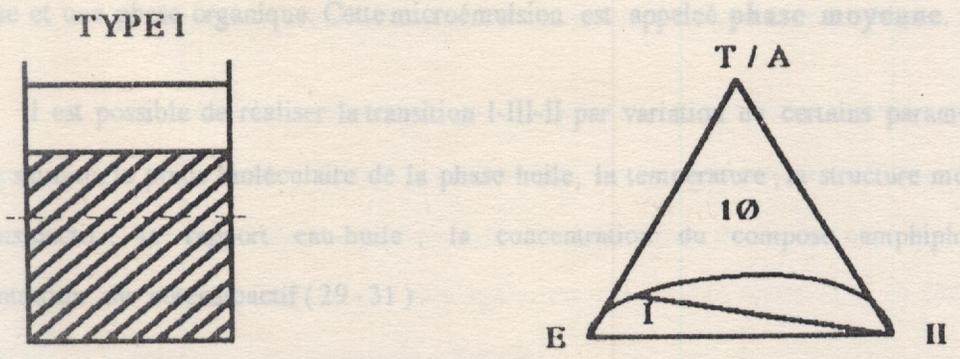
II.1.1. Les Microémulsions

Les microémulsions sont des mélanges stables d'huile, d'eau et de tensioactifs. Elles sont optiquement transparentes et thermodynamiquement stables. Il est généralement admis que les microémulsions sont des dispersions de gouttes d'eau dans l'huile (E/H) ou d'huile dans l'eau (H/E), les molécules de tensioactifs sont orientées de telle sorte que les parties hydrophiles sont dans la phase aqueuse et les parties hydrophobes dans la phase huile. Plusieurs auteurs différencient entre microémulsion et solution micellaire. Ils définissent les microémulsions comme des gouttes de diamètres compris entre 10 nm et 200 nm et les solutions micellaires des gouttes de diamètres de l'ordre de 10 nm (14 - 18). Plusieurs méthodes (diffraction des rayons X, diffusion de la lumière, ultracentrifugation, microscopie électronique) ont été utilisées pour déterminer la taille des gouttes et leur structure. En plus de ces structures simples sous forme de gouttes, d'autres types de structures ont été proposées telles que les structures biscontinues et quelques arrangements de structures intermédiaires dépendant des variables du système (19-23).

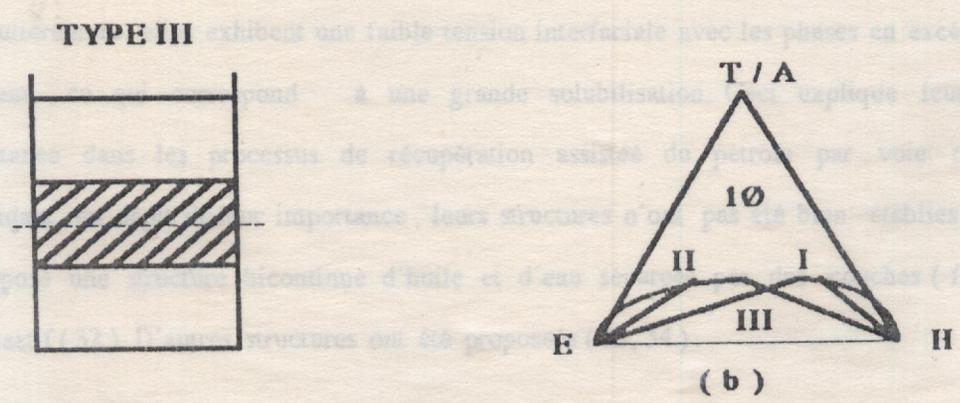
La stabilité thermodynamique des microémulsions a été expliquée qualitativement comme suit (24 - 26) : la dispersion d'une phase dans une autre sous forme de globules entraîne une augmentation de l'entropie du système et résulte en l'adsorption du tensioactif et du cotensioactif sur la grande zone interfaciale ainsi créée. Cette adsorption diminue la tension interfaciale à une très faible valeur positive. En outre, les concentrations du tensioactif et du cotensioactif dans les phases continues et dispersées diminuent suite à cette adsorption, réduisant leurs potentiels chimiques. Cette dilution des phases dispersée et dispersante entraîne une variation négative de l'énergie libre : ceci est connu sous l'effet de dilution. Les dispersions thermodynamiquement stables sont obtenues lorsque la variation négative de l'énergie libre due à l'effet de dilution et à l'entropie de dispersion compense le produit (positif) de la tension interfaciale par l'interface créé. Il est utile de noter que pour former des microémulsions stables, des alcools (de moyenne ou courte chaîne) sont généralement utilisés comme cotensioactif (27).

Les microémulsions peuvent exister en équilibre avec un excès d'huile, d'eau, ou les deux à la fois. Winsor (28) définit ces équilibres respectivement par type I, II et III. Le système en équilibre peut être représenté conventionnellement par un diagramme pseudoternaire en utilisant un triangle équilatéral comme le montre la figure II.1. La figure II.1 (a) montre une région biphasique en dessous de la courbe binodale et une phase homogène au dessus de la courbe binodale. Ce domaine biphasique est du type Winsor I. L'équilibre favorise la formation de gouttes d'huile sphériques dispersées dans l'eau. La figure II.1 (c) montre aussi un domaine biphasique en dessous de la courbe binodale et une phase homogène au dessus de la courbe binodale. Cependant, l'équilibre favorise cette fois-ci la formation de gouttes d'eau sphériques dispersées dans l'huile (type Winsor II). La figure II.1 (b) est encore plus complexe. Il y a une région de type II, une région de type I et une région de type III. La

region de type III représente une microémulsion en équilibre à la fois avec une phase aqueuse et une phase organique. Cette microémulsion est appelée phase moyenne.



Les microémulsions de la phase moyenne (type III) ont des propriétés intéressantes.



Robbins a quantifié les systèmes de type I définissant la saturation de l'huile soluble.

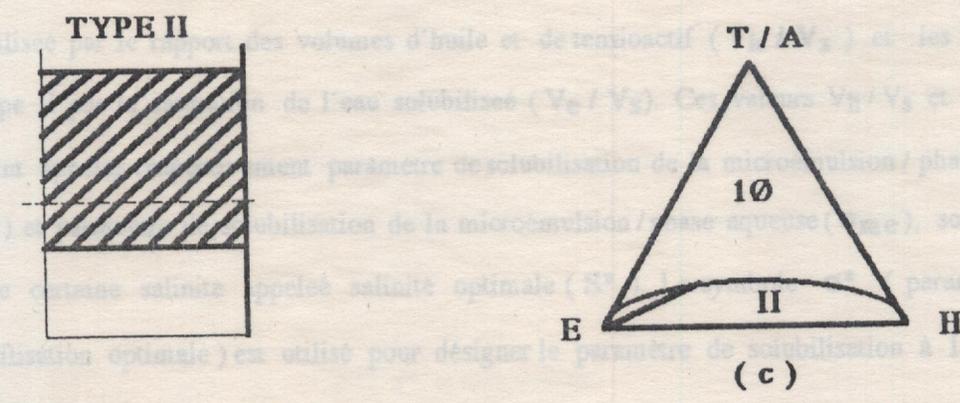


Figure II.1. Diagramme de phase classique de Winsor pour le système : Tensioactif (T) - Alcool (A) - Eau (E) - Huile (H). Le domaine monophasique (1Ø) est aussi appelé Type IV.

région de type III représente une microémulsion en équilibre à la fois avec une phase aqueuse et une phase organique. Cette microémulsion est appelée **phase moyenne**.

Il est possible de réaliser la transition I-III-II par variation de certains paramètres tels que la salinité, le poids moléculaire de la phase huile, la température, la structure moléculaire du tensioactif, le rapport eau-huile, la concentration du composé amphiphile et la concentration du cotensioactif (29-31).

Les microémulsions de la phase moyenne (type III) ont des propriétés intéressantes. Particulièrement, elles exhibent une faible tension interfaciale avec les phases en excès d'huile et d'eau, ce qui correspond à une grande solubilisation. Ceci explique leur grande importance dans les processus de récupération assistée du pétrole par voie chimique. Cependant, en dépit de leur importance, leurs structures n'ont pas été bien établies. Scriven a proposé une structure bicontinue d'huile et d'eau séparées par des couches (films) de tensioactif (32). D'autres structures ont été proposées (33, 34).

Robbins a quantifié les systèmes de type I définissant la saturation de l'huile solubilisée par le rapport des volumes d'huile et de tensioactif (V_h / V_s) et les systèmes du type II par la saturation de l'eau solubilisée (V_e / V_s). Ces valeurs V_h / V_s et V_e / V_s , souvent appelés respectivement paramètre de solubilisation de la microémulsion / phase huile (σ_{mh}) et paramètre de solubilisation de la microémulsion / phase aqueuse (σ_{me}), sont égales à une certaine salinité appelée salinité optimale (S^*). Le symbole σ^* (paramètre de solubilisation optimale) est utilisé pour désigner le paramètre de solubilisation à la salinité optimale S^* :

$$\sigma^* = (V_h = V_e) / V_s \quad [II. 1]$$

La salinité optimale a été définie par Healy et al (35) comme suit (Figure II.2) :

- La tension interfaciale γ_{mh} (interface microémulsion - huile en excès) diminue quand la salinité augmente, alors que la tension interfaciale γ_{me} (interface microémulsion - eau en excès) augmente avec l'augmentation de la salinité. La salinité à laquelle les deux tensions interfaciales sont égales est dite salinité optimale S^* . A cette valeur, la tension est appelée tension interfaciale optimale.

- Lorsque la salinité augmente, le volume d'huile en excès diminue et le volume d'eau en excès augmente, ce qui entraîne une augmentation de V_h/V_s et une diminution de V_e/V_s avec l'accroissement de la salinité. A la salinité optimale, ces deux quantités sont égales. Les deux valeurs V_h/V_s et V_e/V_s sont calculées à partir des volumes de phase en supposant les concentrations de tensioactif dans les phases en excès négligeables. En d'autres termes, à la salinité optimale, le tensioactif est pratiquement entièrement dans la phase moyenne.

σ^* est un facteur important en récupération assistée du pétrole par injection de microémulsions. En effet, des systèmes avec des paramètres de solubilisation maximale (σ^*) présentent des tensions interfaciales minimales à la salinité optimale S^* (γ^*). En d'autres termes, si on fixe tous les facteurs d'équilibre, σ^* et γ^* sont reliés par la relation :

$$\sigma^{*2} \gamma^* = \text{constante}$$

[II . 2]

Cette relation a été vérifiée par plusieurs auteurs (36 - 38). En général, les systèmes avec une grande solubilisation σ^* (tensioactifs à longues chaînes et sans ramification) nécessitent

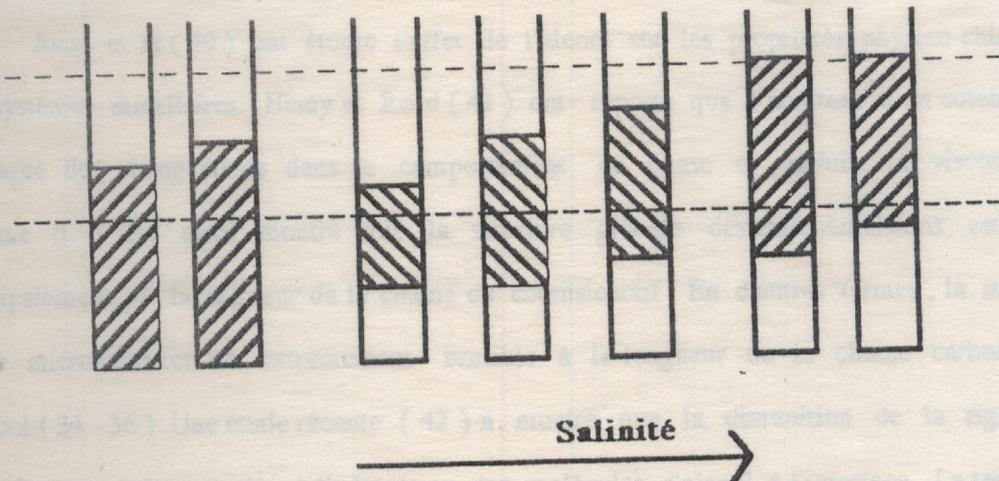
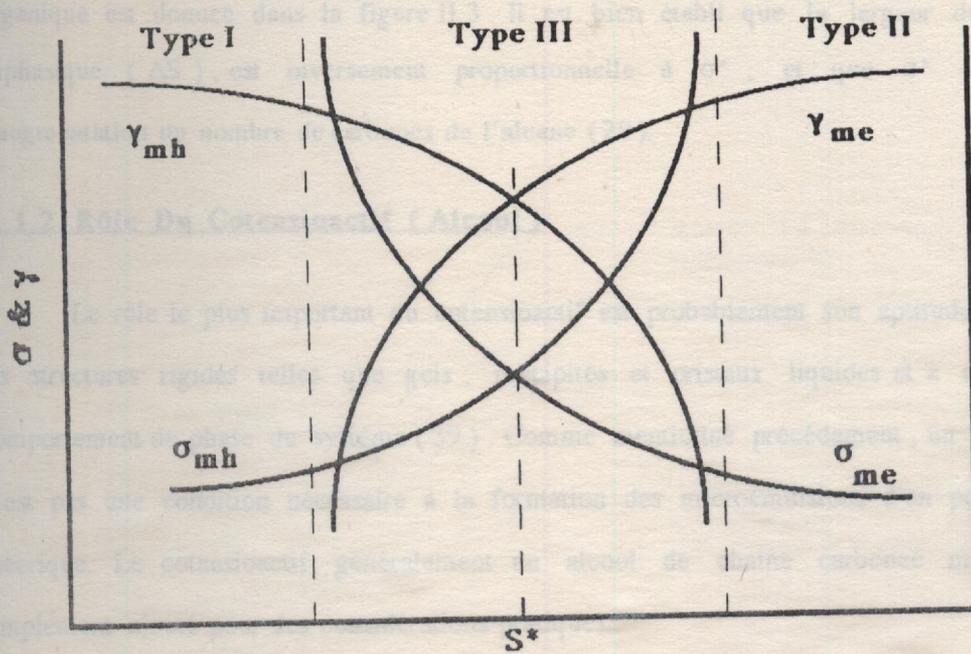


Figure II.2. Comportement de phase et salinité optimale en fonction de la salinité.

des concentrations élevées de cotensioactif, ce qui limite le nombre de systèmes ayant une grande valeur σ^* sans utilisation d'alcool.

La relation entre la salinité et la longueur de la chaîne de l'alcane de la phase organique est donnée dans la figure II.3. Il est bien établi que la largeur de la région triphasique (ΔS) est inversement proportionnelle à σ^* , et que σ^* diminue avec l'augmentation du nombre de carbones de l'alcane (29).

II.1.2. Rôle Du Cotensioactif (Alcool)

Le rôle le plus important du cotensioactif est probablement son aptitude à éliminer les structures rigides telles que gels, précipités et cristaux liquides et à améliorer le comportement de phase du système (39). Comme mentionné précédemment, un cotensioactif n'est pas une condition nécessaire à la formation des microémulsions d'un point de vue théorique. Le cotensioactif, généralement un alcool de chaîne carbonée moyenne, est simplement ajouté pour des considérations pratiques.

Jones et al (40) ont étudié l'effet de l'alcool sur les propriétés physico-chimiques des systèmes micellaires. Healy et Reed (41) ont reporté que l'addition d'un cotensioactif provoque des changements dans le comportement de phase et réduit la viscosité du système. Il a été aussi montré que la structure globale des microémulsions est régie principalement par la longueur de la chaîne du cotensioactif. En d'autres termes, la structure de la microémulsion est extrêmement sensible à la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool. (34 - 36). Une étude récente (42) a montré que la diminution de la rigidité à l'interface eau-huile est due à l'adsorption des molécules d'alcool à l'interface. La taille des gouttes d'huile dépend du partage de l'alcool entre l'interface eau - huile et l'intérieur des gouttes. Une solubilisation de l'alcool à l'interface s'accompagne d'une diminution des tailles des gouttes, alors qu'une solubilisation à l'intérieur des gouttes s'accompagne d'une augmentation des tailles des gouttes (42).

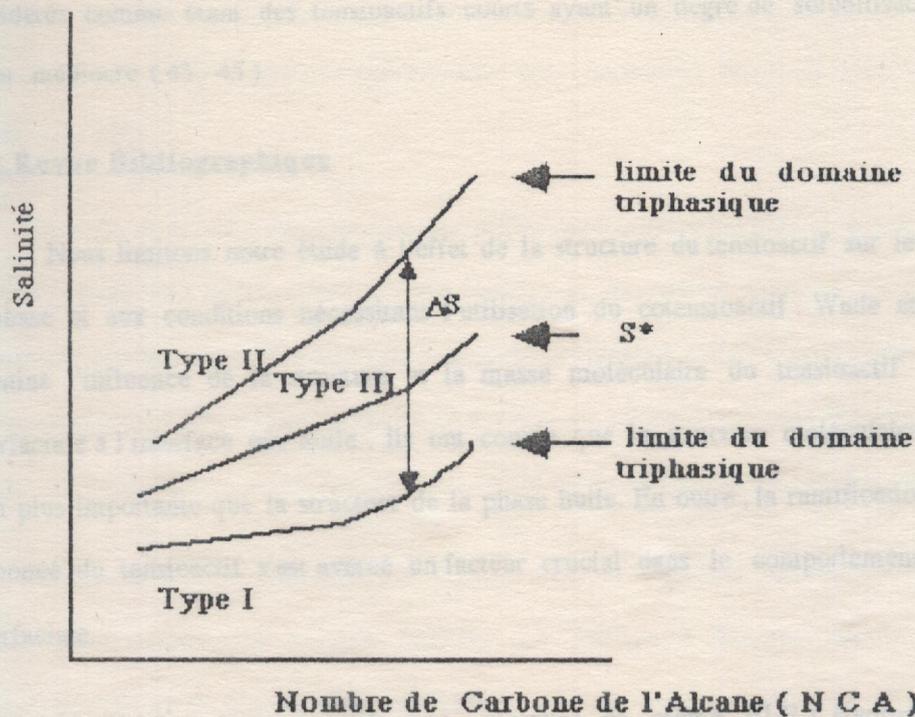


Figure II.3. Variation de la salinité optimale (S^*) et de la région du domaine triphasique (3θ) en fonction du nombre de carbone de la phase organique (Alcane).

Notons enfin que la présence de parties hydrophiles et hydrophobes dans les molécules du cotensioactif lui confère un caractère amphiphile. Plusieurs chercheurs ont examiné le comportement de phase du système alcool-huile - saumure et ont observé des comportements similaires à ceux observés avec des tensioactifs. Les alcools peuvent être donc considérés comme étant des tensioactifs courts ayant un degré de solubilisation d'huile et d'eau médiocre (43 - 45).

II.2. Revue Bibliographique

Nous limitons notre étude à l'effet de la structure du tensioactif sur le comportement de phase et aux conditions nécessitant l'utilisation du cotensioactif. Wade et al (46) ont examiné l'influence de la structure et la masse moléculaire du tensioactif sur la tension interfaciale à l'interface eau-huile. Ils ont conclu que la structure moléculaire du tensioactif était plus importante que la structure de la phase huile. En outre, la ramification de la chaîne carbonée du tensioactif s'est avérée un facteur crucial dans le comportement de la tension interfaciale.

L'utilisation de tensioactifs non ioniques de même HLB (Hydrophile - Lipophile Balance) mais de poids moléculaires différents ont montré que la salinité optimale S^* était indépendante du poids moléculaire (47). Graciaa et al (48) étudièrent l'effet de la structure du tensioactif sur le paramètre de solubilisation optimale σ^* en utilisant des alkyl benzene sulfonates de sodium et conclurent que les tensioactifs les moins ramifiés exhibent les valeurs de σ^* les plus élevés (γ^* les plus faibles) à la salinité optimale S^* .

Barakat et al (36) ont étudié le comportement de phases de certains tensioactifs sulfonés ayant des chaînes carbonées linéaires et ramifiées: les tensioactifs linéaires ont des salinités optimales S^* plus élevées que les ramifiées et ont tendance à former des cristaux

liquides plutôt que des microémulsions isotropiques . L'emploi de ces tensioactifs linéaires nécessite l'addition d'un alcool comme cotensioactif .

L'influence de la ramification du groupement hydrophobe du tensioactif sur le paramètre HLB , la concentration micellaire critique (CMC) et le comportement de phase a été examiné par Graciaa (48) . Une augmentation de la ramification favorise la migration du tensioactif dans la phase huile , ce qui entraîne une diminution du HLB bien que la CMC observée augmente .

Carmona et al (37) examinèrent les sulfonates d'oleyl éthoxylés et conclurent que ces tensioactifs étaient très hydrophiles (S^* très élevés) et nécessitent l'emploi de cotensioactif . L'addition de groupements EO (éthoxyle) diminue la quantité d'alcool nécessaire à l'obtention de microémulsions . Cette minimisation de la quantité de cotensioactif peut être aussi obtenue par élévation de température , faible salinité , ou faible poids moléculaire de la phase huile .

Barakat et al (38) étudièrent les C_{18} et C_{20} α - oléfines sulfonés . Ces tensioactifs ont tendance à former des cristaux liquides . Le passage à des microémulsions nécessite l'emploi d'alcools ou de températures élevées .

Slliah et al (49) utilisèrent des α - oléfines sulfonés isomériques dans le but de réduire la quantité d'alcool nécessaire à la formation de microémulsions . Des valeurs raisonnables de σ^* ont été obtenues en comparaison avec les α - oléfines sulfonés linéaires .

Abe et al (50) étudièrent des polyoxyéthylènes sulfonés . Ces molécules forment spontanément des microémulsions à 40°C et même à température ambiante avec des valeurs de σ^* acceptables . Une diminution du groupement hydrophobe (EO constant) entraîna une augmentation de S^* et une grande diminution de σ^* . Addition de groupements EO augmenta σ^* aussi bien que l'hydrophilicité du tensioactif .

Bansal (51) étudia des systèmes mixtes composés de sulfonates de pétrole et sulfonates éthoxylés. La salinité optimale S^* augmenta avec la fraction molaire du sulfonate éthoxylé alors que γ^* resta relativement constant.

Toutes ces études nous permettent de dégager les règles générales suivantes :

Une augmentation de la ramification : - favorise la micellisation dans la phase huile

- diminue σ^*

- augmente γ^*

- minimise la quantité de cotensioactif.

Une chaîne hydrophobe linéaire : - favorise la micellisation dans la phase aqueuse

- favorise σ^* élevé

- favorise γ^* faible

- augmente la quantité de cotensioactif nécessaire

Une addition de EO :

- augmente S^*

- augmente σ^*

- minimise la quantité de cotensioactif

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

III.1. Produits Chimiques.

Les tensioactifs utilisés sont : Dodiflood V3622 , Dodiflood V2880 , Dodiflood 3620 , Dodiflood B 1083 , SAS 60 , CA 630 et Enordet 395 / 60 dont les caractéristiques figurent dans les Tableaux III.1-6. Les Dodiflood sont commercialisés par Hoecht . Enordet est commercialisé par Shell . Une série de tensioactifs de formule générale $C_{13} (PO)_n SO_3 Na$ commercialisés par Alkaril Chemicals ont été utilisés . Leurs structures moléculaires sont représentés dans le tableau III.7. Ces tensioactifs ont été purifiés par extraction avec l'hexane selon la procédure suivante :

- 50 grammes du tensioactif sont dissouts dans 400 ml d'un mélange alcool isopropylique - eau (rappot volumique 1 / 1) . L'ensemble est transféré dans une ampoule à décanter de 1 litre .

- On ajoute environ 200 ml de Skelly B (Hexane) dans l'ampoule à décanter , on agite vigoureusement et on laisse décanter jusqu'à séparation en deux phases . On récupère la phase alcool isopropylique - eau . On répète cette opération 3 à 5 fois .

- On ajoute du carbonate de sodium à la phase alcool isopropylique - eau , on chauffe jusqu'à 60° C en agitant constamment . On isole la phase alcool isopropylique et on ajoute 200 ml d'eau . On répète cette procédure 3 à 5 fois .

- On isole la phase alcool isopropylique , on la filtre et on évapore à 60° C .

Structure Moléculaire	Sulfonate de Pétrole de Sodium
Aspect physique	Pate brune
Activité	Approximativement 60 %
Poids Moléculaire	Approximativement 420
% Huile	34 %
% Eau	5 %
% Na ₂ SO ₃	5 %
Densité à 25 ° C	0.9 g / cm ³
pH d'une solution aqueuse à 1%	7.5
Compatibilité	Compatible avec les tensioactifs anioniques et non ioniques.

Tableau III.1. Caractéristiques De Dodiflood V 3622 .

Tableau III.2. Caractéristiques De Dodiflood V 3630 .

Structure chimique	Tributylphénoether (8 EO) Sulfonate de Sodium
Poids molaire	712
Apparence	Liquide jaune
% Eau	Approximativement 63 %
Activité	Approximativement 26 %
% Sels inorganiques	Approximativement 5 %
Densité à 25° C	1,05 g / cm ³
Solubilité	Soluble dans l'eau distillée et dans l'eau salée à 200 g / l.
Compatibilité	Compatible avec les tensioactifs anioniques et non ioniques.

Tableau III.2. Caractéristiques De Dodiflood V 2880 .

Formule chimique	Tributylphenolthir (4 EO) Sulfonate de Sodium
Aspect physique	liquide brun
Poids moléculaire	536
Densité a 25 ° C	1,05 g / cm ³
% en solides	Approximativement 40 %
Activité	Approximativement 26 %
Solubilité	Soluble dans l'eau distillée et dans l'eau salée (100 g / l)
Compatibilité	Compatible avec les tensioactifs anioniques et non ioniques

Tableau III.3. Caractéristiques De Dodiflood 3620 .

Structure moléculaire	n-alcane Sulfoné R-CH ₂ -R SO ₃ Na
Aspect physique	Pâte jaunâtre
Densité à 30 °C (g/cm ³)	1,081
Viscosité à 31 °C	160 ± 40 mPa
Compatibilité	Compatible avec les tensioactifs anioniques et non ioniques
Formule chimique	Tributylphénolether (15 EO) Sulfonate de Sodium
Activité	0,5%
Aspect physique	Liquide brun
Poids moléculaire	1020
Activité	Approximativement 21 %
Viscosité à 25 °C	110 mPa
Densité à 25 °C	1,06 g / cm ³

Tableau III.4. Caractéristiques De Dodiflood B 1083 .

	Enordet LXS 395 / 60	CA 630
Constitution	alkylaryl sulfonate	nonylphenoléthoxyle
Poids moléculaire	395	616
% Matière active	66	100
Aspect physique	pate brunatre	liquide jaunatre
HLB	-----	13

Tableau III.6. Caractéristiques de Enordet 395 / 60 et CA 630 .

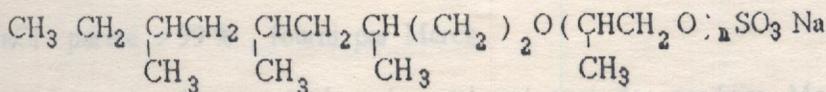
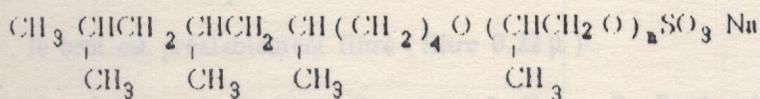
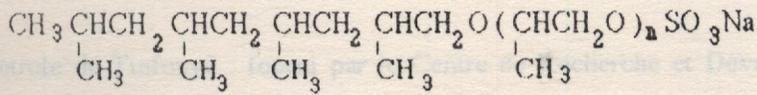


Tableau III.7. Structures moléculaires de C13 (PO)_n SO₃ Na :
mélange de 3 principaux isomères .

- On ajoute 50 ml d'éthanol absolu et on évapore le solvant. Cette procédure est répétée 3 à 5 fois.

- La dernière évaporation est réalisée sous vide.

Pétrole de Tinfouyé : fourni par le Centre de Recherche et Développement (Sonatrach). C'est un échantillon provenant du puit TFY-24. C'est un brut à tendance paraffinique, léger et dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau III. 8. Dans la préparation des tubes, le brut est préalablement filtré (filtre 0.22 μ).

Eau de gisement de Tinfouyé : fourni par le Centre De Recherche et Développement (Sonatrach) et dont les propriétés physicochimiques figurent dans le Tableau III. 9.

NaCl : pureté > 99 % , fourni par Merck.

Le n-butanol, l'isopropanol et le méthanol sont des produits Merck, de pureté chromatographique.

Skelly B (Hexane) : commercialisé par Philips Chemical Company.

Ethanol absolu : commercialisé par "AAPER Alcohol and Chemical Company".

Na₂CO₃ : 100% anhydre, commercialisé par Baker Analyzed.

Poropak Polystyrène (comportant des liaisons transversales avec divinyl de benzène).

Polyéthylène glycol (PEG)

Eau distillée.

Les alcanes utilisés sont commercialisés par Philips Chemical Company (95% pureté)

III.2. Comportement De Phase

Pour étudier le comportement de phases des systèmes Tensioactif - Pétrole - Eau - Alcool, nous avons préparé plusieurs séries de tubes contenant ces constituants à différentes concentrations (en % massique). Le rapport volumique eau / huile est toujours pris égal à

- On ajoute 50 ml d'éthanol absolu et on évapore le solvant. Cette procédure est répétée 3 à 5 fois.

- La dernière évaporation est réalisée sous vide.

Pétrole de Tinfouyé : fourni par le Centre de Recherche et Développement (Sonatrach). C'est un échantillon provenant du puit TFY-24. C'est un brut à tendance paraffinique, léger et dont les caractéristiques sont rassemblés dans le Tableau III. 8. Dans la préparation des tubes, le brut est préalablement filtré (filtre 0.22μ).

Eau de gisement de Tinfouyé : fourni par le Centre De Recherche et Développement (Sonatrach) et dont les propriétés physicochimiques figurent dans le Tableau III. 9.

NaCl : pureté $> 99\%$, fourni par Merck.

Le n-butanol, l'isopropanol et le méthanol sont des produits Merck, de pureté chromatographique.

Skelly B (Hexane) : commercialisé par Philips Chemical Company.

Ethanol absolu : commercialisé par "AAPER Alcohol and Chemical Company".

Na₂CO₃ : 100% anhydre, commercialisé par Baker Analyzed.

Poropak Polystyrène (comportant des liaisons transversales avec divinyl de benzène).

Polyéthylène glycol (PEG)

Eau distillée.

Les alcanes utilisés sont commercialisés par Philips Chemical Company (95% pureté)

III.2. Comportement De Phase

Pour étudier le comportement de phases des systèmes Tensioactif - Pétrole - Eau - Alcool, nous avons préparé plusieurs séries de tubes contenant ces constituants à différentes concentrations (en % massique). Le rapport volumique eau / huile est toujours pris égal à

	SONATRACH 1989	CREPS - CPA 1968
Densité à 20 ^o C	0,8222	0,8222
Densité API	40,6	40,6
Viscosité cinématique (cst)		
20 ^o C	5,93	5,93
30 ^o C	5,01	5,01
Point de congélation ^o C	-34	-34
Point d'écoulement ^o C	-31	-31
Teneur en aromatiques *	10,46	10,46
Teneur en saturés *	83,98	83,98
Teneur en asphaltènes *	1,44	1,44
Température ^o C	69	69
Acidité (mg KOH / g)	0,33	0,33

**Tableau III.8. Caractéristiques Physico-chimiques
du Brut de Tinfouyé (SONATRACH)**

* Teneur en % massique.

	SONATRACH 1989	CREPS - CPA 1968
pH à 25 ^o C	7,04	7,50
Résistivité à 20 ^o C (ohm / m)	8,80	7,63
Densité à 4 ^o C (g / cm ³)	----	1,004
Solides en suspension (ppm)	2	----
Particules solides totales dissoutes (ppm)	840	4240
<u>Cations</u>		
Na ⁺	182	1420
Ca ⁺⁺	50	36
Mg ⁺⁺	18	15
Fe ⁺⁺	11	----
K ⁺	14	25
Li ⁺	0,1	1
B ⁺⁺⁺	4,6	----
Ba ⁺⁺	traces	----
<u>Anions</u>		
Cl ⁻	340	1435
SO ₄ ⁻⁻	6	765
CO ₃ ⁻⁻	0	----
HCO ₃ ⁻	214	453

Tableau III.9. Caractéristiques physico - chimiques de l'eau du gisement de Tiafouyé . Puit TFY - 24 .

1. Les tubes sont hermétiquement fermés, fortement agités et mis à l'étuve à 69° C, température du gisement. Durant les premières vingt quatre heures, les tubes sont périodiquement agités et remis de nouveau à l'étuve. On procède alors à la lecture des volumes des différentes phases formées. L'équilibre thermodynamique est alors atteint lorsque les volumes des phases restent constants. En général, une période de trois jours est nécessaire pour atteindre l'équilibre. Le paramètre de solubilisation σ^* est alors calculé, en considérant que la densité du tensioactif est égale à 1g/cm³.

L'étude d'optimisation par rapport à l'alcool a été réalisée dans des tubes à essai contenant l'alcool (n-butanol) ainsi que la phase huile (Pétrole de Tinfouyé) et la phase aqueuse dans un rapport volumique eau/huile égal à 1. Les tubes sont alors hermétiquement fermés et placés dans l'étuve à la température de 69° C. Après équilibre thermodynamique, les tubes sont retirés et les deux phases sont séparées. La concentration d'alcool dans la phase aqueuse est alors déterminée par chromatographie en phase gazeuse en utilisant la méthode de l'étalon interne (alcool isopropylique).

III.3. Chromatographie En Phase Gazeuse

III.3.1. Principe

La chromatographie en phase gazeuse est une technique d'analyse largement utilisée depuis son développement en 1952 (52). Elle permet de séparer des mélanges complexes pouvant être vaporisés sans être décomposés. Une colonne est remplie d'un solide poreux (support) imprégné d'un liquide non volatil (phase stationnaire) dans le cas d'un partage gaz-liquide. La colonne est constamment traversée par un gaz inerte (gaz vecteur) à débit constant. Le mélange des constituants à séparer est injecté dans l'appareil où il est vaporisé, dilué dans le gaz vecteur et ensuite entraîné à travers la colonne. Les constituants sont soumis à deux forces, la première tend à les entraîner à la même vitesse que le gaz vecteur

et la seconde à les retenir dans la phase stationnaire. Ces forces varient d'un constituant à un autre, ce qui se reflète par une vitesse de déplacement différente selon le constituant. Il en résulte que les constituants sortent de la colonne à des temps différents, appelés temps de rétention.

Les échantillons sont alors détectés automatiquement à la sortie de la colonne. Le signal est amené à un enregistreur où les pics sont enregistrés en fonction du temps. En mesurant le temps de rétention (temps entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du pic correspondant) et en le comparant au temps de rétention d'une substance pure, il est possible d'identifier le pic. La mesure de l'aire du pic est proportionnelle à la concentration du composé et il est alors possible de déterminer quantitativement ce composé en utilisant une courbe d'étalonnage préalablement établie.

III.3.2. Conditions Opératoires.

Dans notre étude, nous avons utilisé un Chromatographe Perkin Elmer (Type 8410), muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Un tel détecteur permet la détection de très petites quantités de soluté, de l'ordre du nanogramme. Il est relié à un intégrateur Perkin Elmer LCI-100 qui permet d'enregistrer les pics ainsi que les aires correspondants. La reproductibilité des mesures des pics est assurée à moins de 5%.

Une bonne résolution des pics a été obtenue en employant une colonne métallique (cuivre) d'une longueur de 1 mètre et d'un diamètre de 4 mm. La colonne est garnie d'un mélange de Poropak (polystyrène comportant des liaisons transversales avec du divinyl benzène) et de Polyéthylène glycol PEG 6000 dans un rapport massique de 2%. Pour remplir la colonne, il était nécessaire au départ d'imprégner le support solide (Poropak) avec la phase liquide (PEG) en présence de méthanol. Celui-ci est ensuite évaporé. Dans

une seconde étape , nous avons tamisé le mélange afin de s'assurer de l'homogénéité de ses grains . La dernière étape consistait au remplissage de la colonne par aspiration du produit au moyen d'une pompe à vide .

Au cours de toutes les mesures , les conditions opératoires suivantes ont été maintenues :

- Température d'injection : 200° C .
- Température de détection : 200° C .
- Température du four : 150° C .
- Débit du gaz vecteur : 140 kPa .

Le débit à la sortie de la colonne est évalué par l'emploi usuel d'un débitmètre à savon . Dans nos expériences , l'hélium est utilisé comme gaz vecteur . L'air et l'hydrogène sont les deux gaz utilisés pour la flamme .

Le dosage du n-butanol a été effectué en utilisant la méthode de l'étalon interne (isopropanol) . Dans cette technique , l'isopropanol (IPA) est ajouté en quantité connue à l'échantillon contenant le soluté à doser (n-butanol) . A partir des rapports des aires correspondants à l'isopropanol et au n-butanol et une courbe d'étalonnage préalablement établie , on détermine la quantité de n-butanol . Une telle méthode compense pour les variations dans les paramètres physiques durant l'expérience .

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Formulation et optimisation des microémulsions Type Winsor IV dans les conditions de gisement

Il s'agit d'obtenir un système monophasique (Winsor IV) préparé à partir d'une quantité minimale de tensioactif et correspondant à une région multiphasique minimale dans le diagramme pseudoternaire Eau - Brut - Tensioactif + Cotensioactif.

La méthode utilisée (53) pour formuler et optimiser de telles microémulsions du type Winsor IV dans les conditions de gisement (température et compositions des fluides en présence fixées) consiste en deux étapes :

1- sélection d'un cotensioactif (alcool) à partir de sa solubilisation entre le pétrole et l'eau en absence du tensioactif . La concentration optimale du cotensioactif est définie par une concentration saturante de la phase aqueuse . En d'autres termes , lorsque la variation de la concentration de l'alcool dans la phase aqueuse est représentée en fonction de sa concentration totale dans le système , une concentration spécifique correspondant à la saturation de la phase aqueuse peut être déterminée et qui correspond à la concentration optimale.

2- Sélection du tensioactif à la concentration optimale (préalablement établie) du cotensioactif. Cette sélection consiste à trouver la plus petite concentration possible de tensioactif susceptible de donner une microémulsion du type Winsor IV.

IV.1.1. Optimisation par rapport à l'alcool

Cette première optimisation est basée sur la recherche de la concentration saturante de l'alcool dans la phase aqueuse, lorsque celle-ci est en présence de l'huile (absence de tensioactif). En récupération assistée du pétrole, les cotensioactifs considérés sont généralement des alcools (linéaires ou ramifiés) de faible poids moléculaires (C_2 à C_6)

Il a été démontré (53) que pour le système Eau distillée (5% NaCl) - Huile (coupe paraffinique C_{10} - C_{14}), le butanol, considéré comme alcool intermédiaire, favorise à la fois la solubilisation dans la phase aqueuse et la phase huile et ceci en fonction de la concentration totale de l'alcool dans le système. Avec ce type d'alcool, une concentration spécifique a été déterminée. Cette concentration est proche de la concentration saturante de la phase aqueuse et pour laquelle le coefficient de partage est égal à 1. Dans notre cas, la phase huile étant le pétrole, il est alors impossible de doser la quantité d'alcool solubilisée dans la phase huile. Aussi, nous avons considéré que la concentration optimale de l'alcool dans le système correspond à la concentration saturante de la phase aqueuse. Nous avons choisi, de façon arbitraire, des systèmes où le rapport eau / huile est fixé à 1.

La concentration d'alcool solubilisé dans la phase aqueuse a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse en utilisant la méthode de l'étalon interne (isopropanol). Un chromatogramme représentatif est réporté dans la figure IV.1. Deux pics sont observés : un premier pic se manifestant à un temps de rétention de 1.87 minutes correspondant à l'isopropanol, et un deuxième pic (temps de rétention de 7 minutes) correspondant au butanol. En procédant ainsi, on a établi une courbe d'étalonnage (Figure IV.2). Ainsi, la

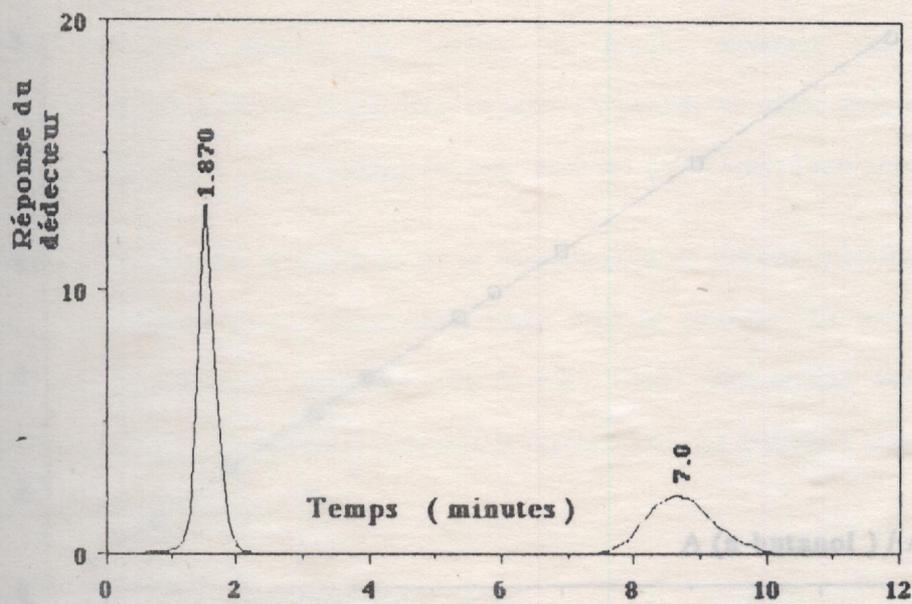


Figure IV. 1. Chromatogramme type pour un mélange butanol -isopropanol .

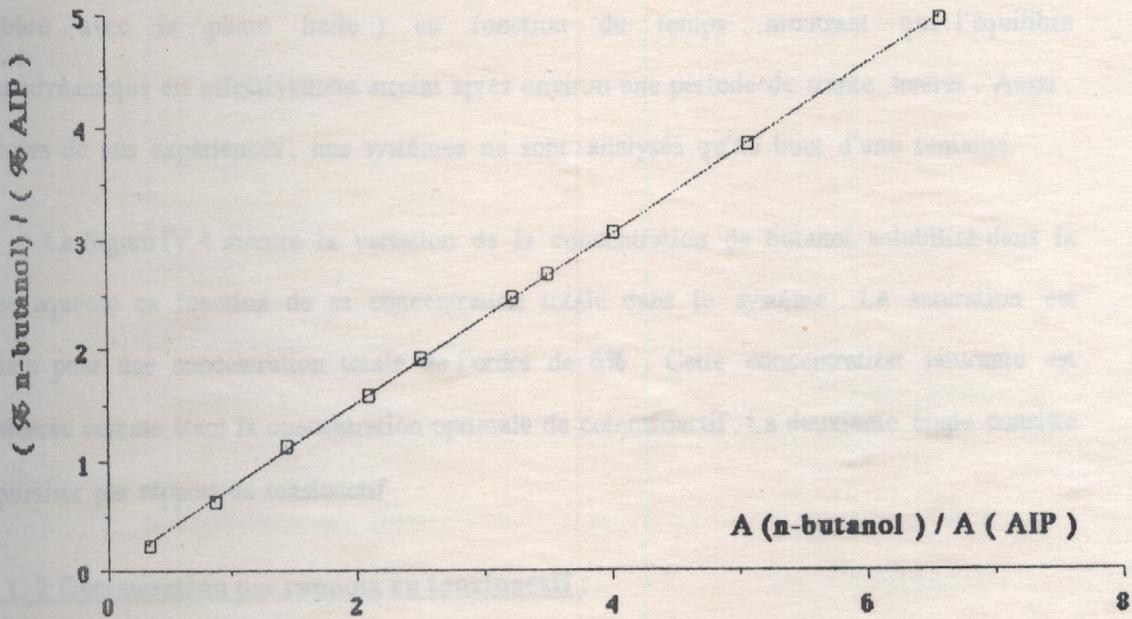


Figure IV.2. Courbe d'étalonnage donnant le rapport des concentrations en % massique de n-butanol et de l'alcool isopropylique (AIP) en fonction du rapport des aires (A) de leurs pics . Phase aqueuse: eau de Tinfouyé .

connaissance à la fois de la concentration de l'étalon interne (isopropanol) et le rapport des aires des pics chromatographiques de l'isopropanol et du butanol permet de déterminer la concentration du butanol dans la phase aqueuse .

Il est bien évident qu'une étude cinétique de la solubilisation du butanol dans les deux phases est absolument nécessaire afin de s'assurer que le système Eau - Pétrole - Butanol considéré est parfaitement en équilibre thermodynamique . La Figure.IV.3 représente la variation de la concentration de butanol solubilisé dans la phase aqueuse (préalablement équilibré avec la phase huile) en fonction du temps , montrant que l'équilibre thermodynamique est effectivement atteint après environ une période de trente heures . Aussi , au cours de nos expériences , nos systèmes ne sont analysés qu'au bout d'une semaine.

La Figure IV.4 montre la variation de la concentration de butanol solubilisé dans la phase aqueuse en fonction de sa concentration totale dans le système . La saturation est atteinte pour une concentration totale de l'ordre de 6% . Cette concentration saturante est considérée comme étant la concentration optimale de cotensioactif . La deuxième étape consiste à optimiser par rapport au tensioactif .

IV.1.2 Optimisation par rapport au tensioactif :

Après avoir déterminé la concentration optimale du cotensioactif à partir de la courbe de solubilisation , la concentration du tensioactif est alors optimisée pour le système Eau - Pétrole - Tensioactif - Cotensioactif . En d'autres termes , nous allons rechercher un tensioactif ou une combinaison de tensioactifs donnant un système monophasique (Winsor IV) en présence de l'eau de gisement et le pétrole avec une quantité minimale de tensioactif . Dans notre étude , les différents tensioactifs testés sont : SAS 60 , Enordet 395 / 60 , CA 630 , et une série de Dodiflood ainsi que leurs mélanges . Nous avons choisi d'utiliser ces tensioactifs pour deux raisons principales, leur disponibilité et leur compatibilité avec la salinité de l'eau de gisement .

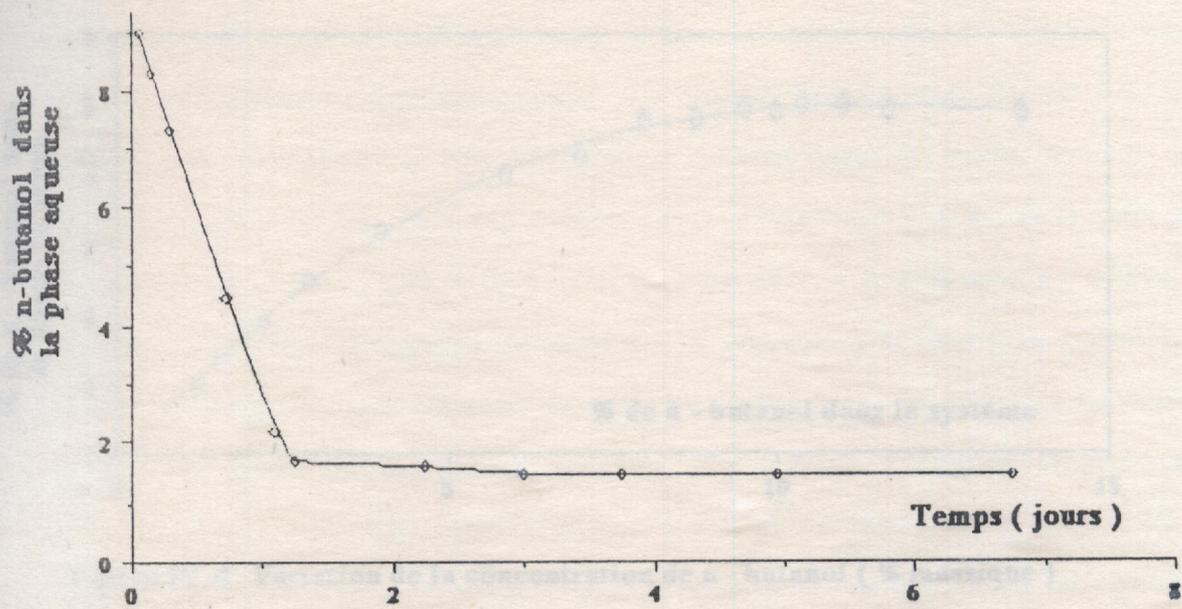


Figure IV.3. Cinétique de partage de n-butanol entre la phase aqueuse (eau de Tinfouyé) et le brut de Tinfouyé. $T = 69^{\circ}C$, rapport volumique eau / huile = 1.

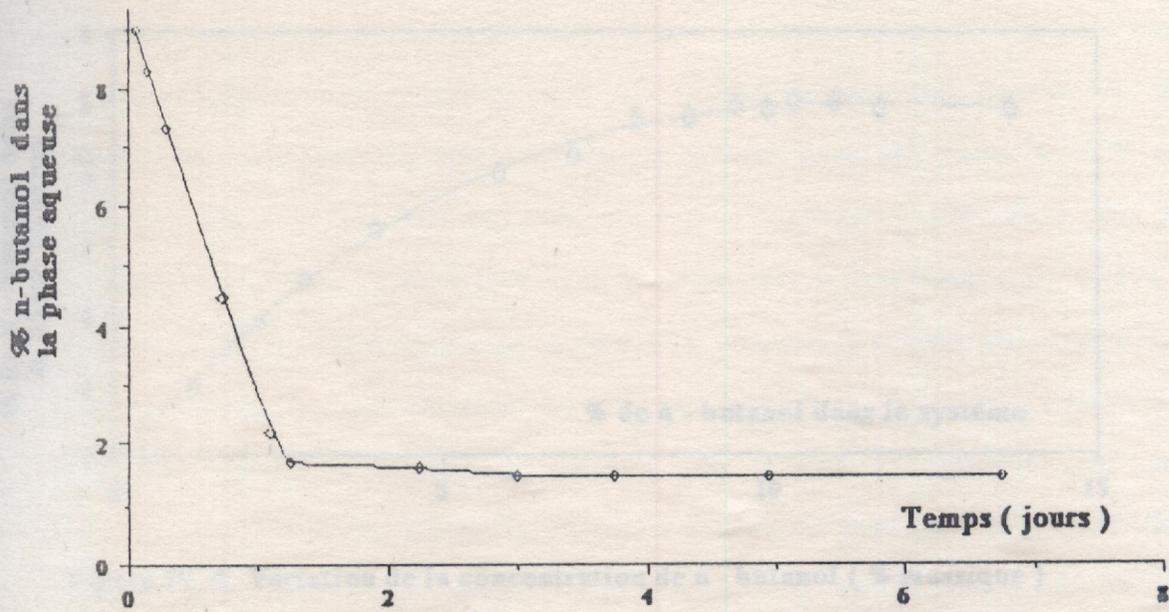


Figure IV.3. Cinétique de partage de n-butanol entre la phase aqueuse (eau de Tinfouyé) et le brut de Tinfouyé. $T = 69^{\circ}C$, rapport volumique eau / huile = 1.

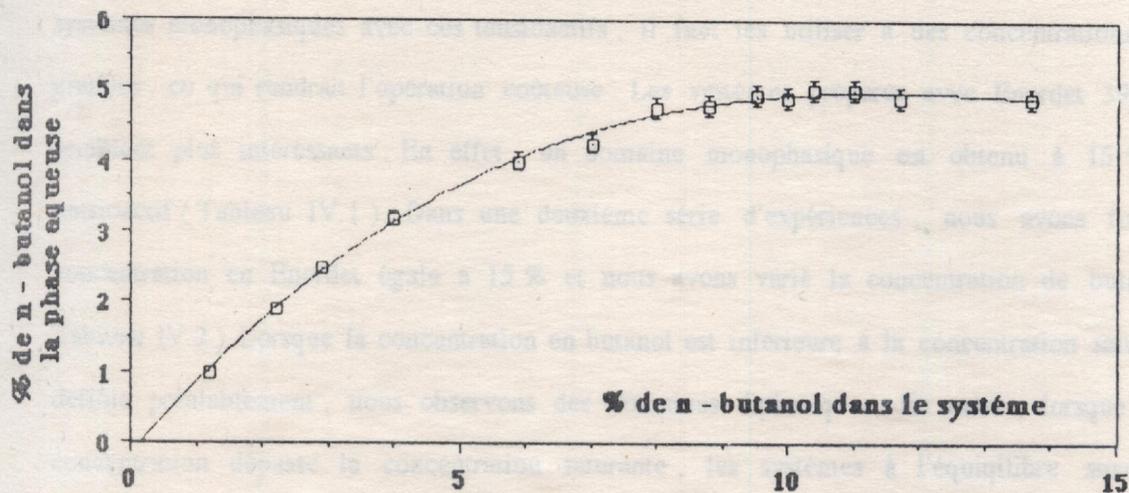


Figure IV.4. Variation de la concentration de n - butanol (% massique) dans la phase aqueuse en fonction de sa concentration totale dans les systèmes équilibrés eau - brut de Tinfouyé , $T = 69^{\circ}\text{C}$, rapport volumique eau / huile = 1 .

Nous avons étudié , pour chaque tensioactif ou mélange de tensioactifs , le comportement de phase du système Eau de Tinfouyé - Brut - Tensioactif - Butanol , avec une concentration d'alcool fixée à 6% , en fonction de la concentration en tensioactif . Pour les mélanges SAS 60 - CA 630 , nous avons obtenu des systèmes triphasiques à partir d'une concentration totale en tensioactif égale à 30 % . En d'autres termes , pour accéder à des systèmes monophasiques avec ces tensioactifs , il faut les utiliser à des concentrations plus grandes , ce qui rendrait l'opération coûteuse . Les systèmes préparés avec Enordet 395 / 60 semblent plus intéressants . En effet , un domaine monophasique est obtenu à 15 % en tensioactif (Tableau IV.1) . Dans une deuxième série d'expériences , nous avons fixé la concentration en Enordet égale à 15 % et nous avons varié la concentration de butanol (Tableau IV.2) . Lorsque la concentration en butanol est inférieure à la concentration saturante définie préalablement , nous observons des domaines diphasiques . En outre , lorsque cette concentration dépasse la concentration saturante , les systèmes à l'équilibre sont des systèmes diphasiques ou triphasiques . Uniquement à une concentration totale en butanol (6%) correspondant à la concentration saturante de la phase aqueuse , on observe une solubilisation complète de l'eau et de l'huile (Winsor IV) .

Nos résultats montrent clairement que la concentration d'alcool égale à 6 % , correspondant à la saturation de la phase aqueuse , est effectivement une concentration optimale . A cette concentration , la quantité de tensioactif (Enordet 395 / 60) requise pour la formation d'un système monophasique (Winsor IV) est minimale . Il est bien évident qu'une telle concentration en tensioactif est relativement élevée pour une opération de récupération assistée du pétrole sur champ . Aussi , il convient de tester d'autres tensioactifs pouvant donner des systèmes Winsor IV à des concentrations plus faibles . Des études sont actuellement en cours afin de déterminer de tels systèmes .

%Tensioactif	Nombre de phases
4.93	2
6.7	2
7	2
10	3
11.	2
13.6	2
15	1
16.9	1
20	3
26	3

Tableau IV.1. Comportement de phase du système :
 Enordet 395 / 60 - Eau de Tinfouyé - Brut de Tinfouyé
 Butanol , rapport eau / huile = 1 , T = 69° C . Le %
 de n - butanol est fixé à 6 % .

% n - Butanol	Nombre de phases
4	2
5	2
6	1
8	2
9	2
10	2
11	2
12	2
13	2

Tableau IV.2. Comportement de phase du système :

Enordet 395 / 60 - Eau de Tinfouyé - Butanol -

Brut de Tinfouyé , rapport eau / huile = 1, Tem-

pérature = 69° C . Le % de tensioactif est fixé à 15% .

Cependant, il faut noter que l'obtention d'un système Eau - Huile - Amphiphile monophasique (Winsor IV) n'est pas l'unique possibilité en récupération assistée. Comme nous l'avons mentionné précédemment, les systèmes triphasiques (Winsor III) sont très recherchés en récupération assistée du pétrole. En effet, ces systèmes permettent l'obtention de tensions interfaciales très basses. Ils présentent une microémulsion (phase moyenne) en équilibre avec une phase aqueuse et une phase organique, qui disparaissent lorsque la quantité d'amphiphile est suffisante. Il est alors particulièrement intéressant de formuler ces systèmes triphasiques Eau - Huile - Amphiphile - Alcool. La deuxième partie de notre travail a été consacré à la réalisation d'un tel objectif.

IV.2. Formulation Et Optimisation De Systèmes Winsor III En Présence De Cotensioactif

Les systèmes de type Winsor III, pour lesquels la microémulsion constitue la phase médiane, présentent donc le plus d'intérêt pour la récupération assistée car leurs tensions interfaciales avec la phase organique et aqueuse en excès sont très basses. L'expérience montre que, dans la plupart des cas, les valeurs de γ_{me} et de γ_{mh} à l'intérieur du domaine triphasique sont sensiblement inférieures à 10^{-2} dynes/cm.

Aussi, plusieurs systèmes Eau - Huile - Tensioactif - Alcool ont été préparés et leur comportement de phase a été étudié. Toutes les expériences ont été réalisées dans les conditions de gisement de Tinfouyé. La concentration en tensioactif a été fixée à 2%. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les Tables IV.3 - IV.5. Un mélange de deux Dodiflood (Tableau IV.3), de poids moléculaire moyen égal à 440, provoque des domaines triphasiques en présence de butanol (5% - 8%). Il est à noter que ces systèmes III sont obtenues en l'absence de sel (eau de Tinfouyé) et en présence de 2% de NaCl. Lorsque Dodiflood V2880 est utilisé seul avec une concentration en butanol relativement faible (1%), les systèmes triphasiques ne sont obtenus que lorsque la salinité est augmentée jusqu'à

% de n - butanol	Nombre de phases	
	% sel = 0	% sel = 2
5	3	3
6	3	3
7	3	3
8	3	3

Tableau IV.3. Comportement de phase du mélange Dodiflood V3622 - Dodiflood V 3620 (2%) de poids moléculaire moyen 440 , rapport eau / huile = 1, brut de Tinfouyé , Température = 69^o C .

% NaCl Phase aqueuse	Nombre de phases à l'équilibre
3.2	2
6.4	2
8	2
9.6	2
11.2	3
12.8	3
14.4	3
16	3
17.6	3
19.2	3

Tableau IV.4. Comportement de phase à différentes salinités du système : Dodiflood V 2880 (2%) - butanol (1%) - eau distillée - brut de Tinfouyé , rapport volumique eau / huile = 1, Température = 69^o C .



% NaCl	Nombre de phases à l'équilibre
6	2
8	2
10	2
12	2
14	2
16	3
18	3
20	3
22	3
24	3

Tableau IV.5. Comportement de phase à différentes salinités du système : Dodiflood B1083 (2%) - butanol (5%) - eau distillée - brut de Tinfouyé, rapport volumique eau / huile = 1, Température = 69° C .

11.2% (Tableau IV.4). Il en est de même pour les compositions préparées avec le tensioactif Dodiflood B1083 (Table IV.5). Les systèmes triphasiques n'apparaissent qu'à une salinité supérieure à 14%.

Bien que la salinité de l'eau de gisement de Tinfouyé est relativement faible (Tableau III.8), certaines expériences de comportement de phase ont été réalisées à des salinités différentes. En particulier, l'étude faite à une salinité de 2%, se justifie par le fait que lors d'une opération de récupération assistée de pétrole, des critères économiques imposent l'emploi d'une eau d'injection disponible. Dans le cas du gisement de Tinfouyé, des considérations économiques semblent justifier l'utilisation de l'eau de Zarzaitine comme eau d'injection. La salinité de cette eau varie entre 2% et 4%. Aussi, il nous a semblé utile de formuler des systèmes triphasiques à une salinité de 2%.

Nos résultats montrent la possibilité de générer des systèmes triphasiques dans les conditions du gisement de Tinfouyé à des concentrations de tensioactifs relativement faibles (2%) ainsi qu'à des salinités différentes de celle de l'eau de formation de Tinfouyé. Cependant, il serait souhaitable d'optimiser encore ces systèmes en réduisant la quantité de cotensioactif requise. Ceci peut être achevé par un choix plus judicieux de tensioactif. En effet, il faut chercher des tensioactifs capables de former des systèmes triphasiques avec un minimum de cotensioactif. En fait, le cas idéal serait de former des systèmes triphasiques ne nécessitant pas la présence d'alcool comme cotensioactif. Des études (50) ont confirmé l'existence de tels tensioactifs.

La troisième partie de notre travail consiste donc à tester une série de tensioactifs de structure générale $C_{13}(PO)_nSO_3Na$ dans le but de formuler des systèmes triphasiques (type Winsor III) en présence de l'eau de formation et du brut de Tinfouyé, ne nécessitant pas l'emploi d'un cotensioactif. Une telle étude permettra aussi de modéliser le pétrole de Tinfouyé par un alcane ou par un mélange simple d'alcanes. En d'autres termes, il s'agit de

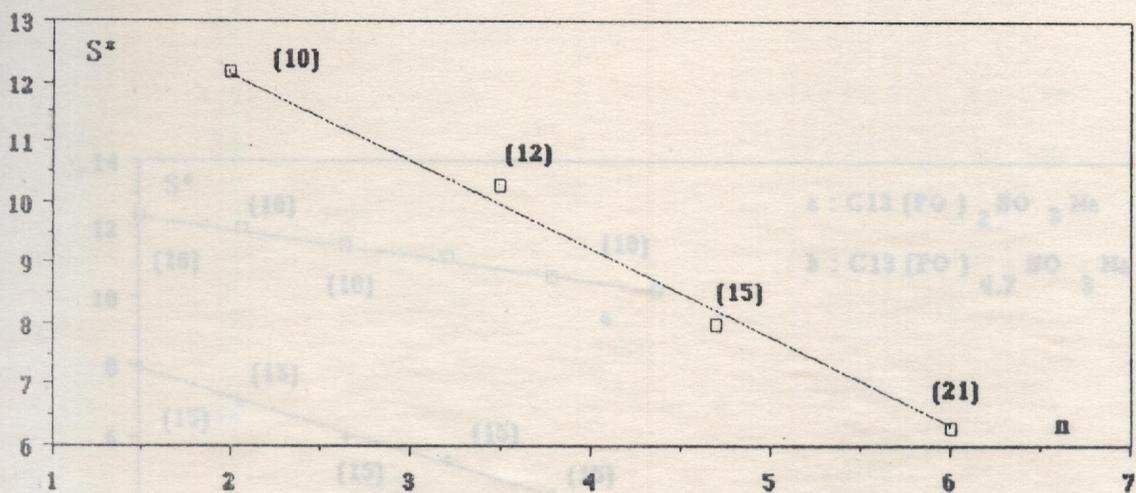


Figure IV.5. Effet du nombre de groupement propoxyle PO (n) sur la salinité optimale S^* pour la série $C_{13}(PO)_n SO_3 Na$. Concentration du tensioactif 2% , phase huile : décane , rapport eau / huile = 1 , $T = 60^\circ C$.

Les paramètres de solubilisation optimale sont donnés entre parenthèses .

concentration en tensioactif 1% , huile = décane , rapport eau / huile = 1 .

Les paramètres de solubilisation optimale sont donnés entre parenthèses .

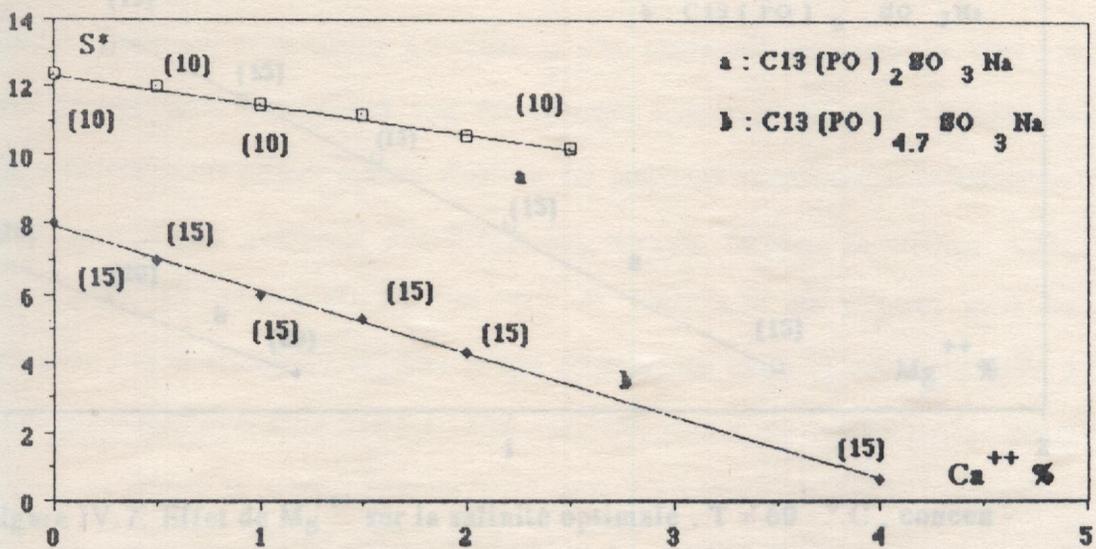


Figure IV.6. Effet de Ca^{++} sur la salinité optimale, $T = 60^{\circ}C$,
 concentration en tensioactif 1%, huile = décane, rapport eau / huile = 1.
 Les paramètres de solubilisation optimale sont donnés entre parenthèses.

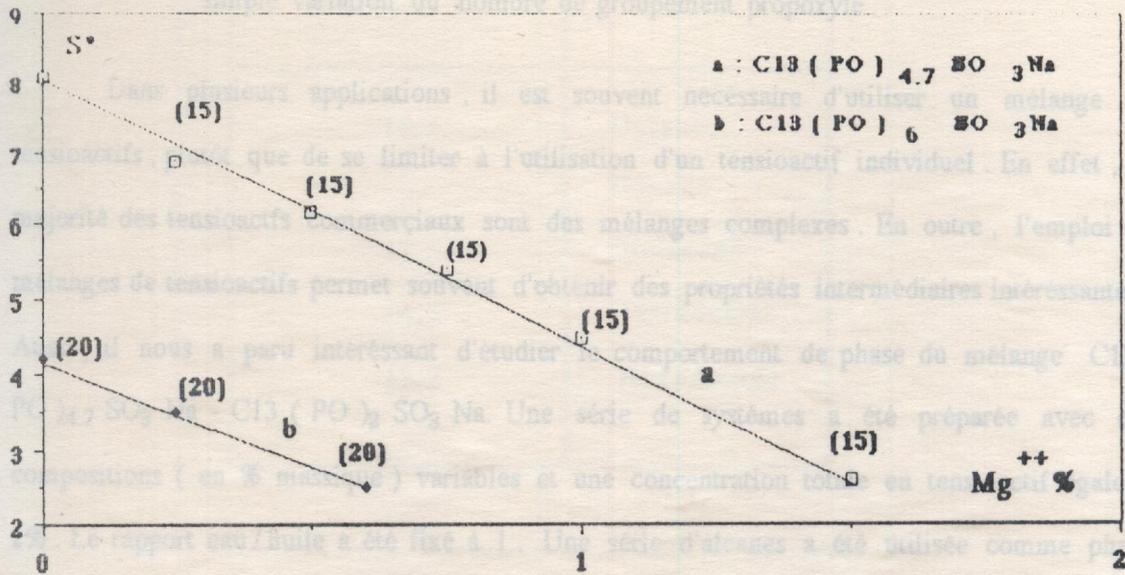


Figure IV.7. Effet de Mg^{++} sur la salinité optimale, $T = 60^\circ C$, concentration en tensioactif 1%, huile = décane, rapport eau / huile = 1. Les paramètres de solubilisation optimale sont donnés entre parenthèses.

- obtention de systèmes triphasiques ne nécessitant pas l'emploi d'un cotensioactif.
- tolérance vis à vis des cations divalents
- balayage d'un domaine de salinité optimale (ΔS^*) relativement large par simple variation du nombre de groupement propoxyle.

Dans plusieurs applications, il est souvent nécessaire d'utiliser un mélange de tensioactifs, plutôt que de se limiter à l'utilisation d'un tensioactif individuel. En effet, la majorité des tensioactifs commerciaux sont des mélanges complexes. En outre, l'emploi de mélanges de tensioactifs permet souvent d'obtenir des propriétés intermédiaires intéressantes. Aussi, il nous a paru intéressant d'étudier le comportement de phase du mélange C13 (PO)_{4.7} SO₃ Na - C13 (PO)₂ SO₃ Na. Une série de systèmes a été préparée avec des compositions (en % massique) variables et une concentration totale en tensioactif égale à 2%. Le rapport eau/huile a été fixé à 1. Une série d'alcanes a été utilisée comme phase organique. La salinité de la phase aqueuse a été variée par addition de NaCl. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux IV.6 - IV.10. La variation de S^* à la fois avec la nature de la phase organique et la composition du mélange est représentée dans la Figure IV.8.

L'ensemble de ces résultats permet de souligner les observations intéressantes suivantes:

- pour une phase organique donnée, la salinité optimale S^* augmente avec le nombre d'alcanes de cette phase alors que σ^* diminue.
- en variant la composition du système, par simple mélange, un large domaine de salinité optimale est obtenu. En effet, pour l'octane comme phase

Salinité Optimale S*	Alcane
10.6	Octane
13.5	Décane
14.5	Dodécane
15.2	Tétradécane
	Héxadécane

Tableau IV.6. Variation de la salinité optimale avec la nature de la phase organique. Système C13 (PO)_{4.7} SO₃ Na / C13 (PO)₂ SO₃ Na : (10 / 90), 2%, rapport eau / huile = 1, T = 60 ° C.

Salinite Optimale S*	Alcane
9.7	Octane
11.3	Décane
12.6	Dodécane
14	Tétradécane
14.5	Héxadécane

Tableau IV.7. Variation de la salinité optimale avec la nature de la phase organique . Système $C_{13}(PO)_{4.7}SO_3Na / C_{13}(PO)_2SO_3Na : (30 / 70) , 2 \% ,$ rapport volumique eau / huile = 1 , $T = 60 ^\circ C .$

Salinité Optimale S*	Alcane
8.8	Octane
10.4	Decane
12	Dodecane
12.8	Tetradecane
13.4	Hexadecane

Tableau IV.8. Variation de la salinité optimale avec la nature de la phase organique . Système C13 (PO)_{4.7} SO₃ Na / C13 (PO)₂ SO₃ Na : (50 / 50) , 2% , rapport volumique eau / huile = 1 , T = 60 ° C .

Salinité Optimale S*	Alcane
6.8	Octane
8.5	Decane
9.9	Dodecane
11	Tetradecane
11.5	Hexadecane

Tableau IV. 10. Variation de la salinité optimale

avec la nature de la phase organique . Système

$C_{13}(PO)_{4.7}SO_3Na / C_{13}(PO)_2SO_3Na$:

(90 / 10) , 2% , rapport volumique eau / huile

= 1 , T = 60 ° C .

organique, S^* passe de 10,6 (pour la composition 10-90) à 6,8 (pour la composition 90-10). Ceci est d'une importance pratique remarquable puisque pour un gisement donné de salinité fixée, il est possible de trouver un système pouvant générer des systèmes triphasiques optimaux par simple mélange de deux tensioactifs, eux même incapables de donner ces systèmes optimaux séparément.

En outre, nous avons étudié le comportement de phase des mélanges C13 (PO)

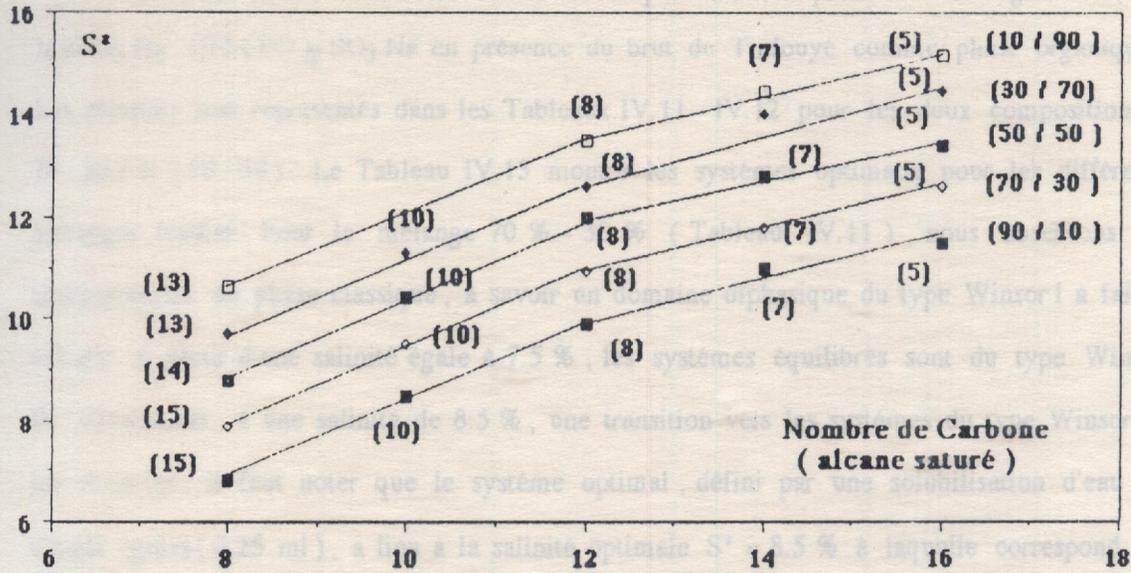


Figure IV.8. Effet de la composition du système C13 (PO)_{4.7} SO₃ Na / C13 (PO)₂ SO₃ Na (% massique) sur la salinité optimale S* pour différents alcanes , 2% Tensioactif , T = 60 °C , rapport eau / huile = 1 .

L'ensemble de ces résultats est très prometteur dans la mesure où, par un choix judicieux d'un mélange de tensioactifs, il est possible de formuler des systèmes triphasiques optimaux (systèmes recherchés en récupération assistée du pétrole par injection de tensioactifs) en présence du bruit de Tinfoyé. Cependant, il faut souligner que les salinités optimales

organique, S^* passe de 10.6 (pour la composition 10 - 90) à 6.8 (pour la composition 90 - 10). Ceci est d'une importance pratique remarquable puisque pour un gisement donné de salinité fixée, il est possible de trouver un système pouvant générer des systèmes triphasiques optimaux par simple mélange de deux tensioactifs, eux même incapables de donner ces systèmes optimaux séparément.

Procédant ainsi, nous avons étudié le comportement de phase des mélanges $C13(PO)_{4.7}SO_3Na \cdot C13(PO)_2SO_3Na$ en présence du brut de Tinfouyé comme phase organique. Les résultats sont représentés dans les Tableaux IV.11 - IV.12 pour les deux compositions (70 - 30) et (50 - 50). Le Tableau IV.13 montre les systèmes optimaux pour les différents mélanges étudiés. Pour le mélange 70 % - 30 % (Tableau IV.11), nous observons un comportement de phase classique, à savoir un domaine diphasique du type Winsor I à faible salinité. A partir d'une salinité égale à 7.5 %, les systèmes équilibrés sont du type Winsor III. Finalement, à une salinité de 8.5 %, une transition vers les systèmes du type Winsor II est observée. Il faut noter que le système optimal, défini par une solubilisation d'eau et d'huile égales (0.25 ml), a lieu à la salinité optimale $S^* = 8.5 \%$ à laquelle correspond un paramètre de solubilisation optimale $\sigma^* = 6.25$. Pour la composition 50 % - 50 % (Tableau IV.12), des systèmes triphasiques sont obtenus avec une salinité optimale $S^* = 9$ et un paramètre de solubilisation optimale $\sigma^* = 5$. La transition à des systèmes diphasiques du type Winsor II a lieu à la salinité de 11 %. Finalement, le Tableau IV.13 montre que par simple variation de la composition, des salinités optimales entre 7.2 % et 11.2 % peuvent être tolérées en présence du brut de Tinfouyé.

L'ensemble de ces résultats est très prometteur dans la mesure où, par un choix judicieux d'un mélange de tensioactifs, il est possible de formuler des systèmes triphasiques optimaux (systèmes recherchés en récupération assistée du pétrole par injection de tensioactifs) en présence du brut de Tinfouyé. Cependant, il faut souligner que les salinités optimales

% Salinité	Nombre de phases	v_e (ml)	v_h (ml)	Winsor
6	2	---	0.07	I
6.5	2	---	0.10	I
7	2	---	0.12	I
7.5	3	0.77	0.20	III
8	3	0.35	0.24	III
8.5	3	0.25	0.25	III
9	3	0.18	0.30	III
9.5	2	0.16	----	II
10	2	0.13	----	II
11	2	0.10	----	II
12.5	2	0.06	----	II
13	2	0.06	----	II

Table IV.11. Comportement de phase à différentes salinités du système :

70% C13 (PO)_{4.7} SO₃ Na - 30% C13 (PO)₂ SO₃ Na , 2% , brut de

Tinfouyé , eau distillée , rapport volumique eau / huile = 1 , T = 60° C .

Salinité %	Nombre de phases	v_e (ml)	v_h (ml)	Winsor
6.5	3	0.64	0.05	III
7	3	0.40	0.06	III
7.5	3	0.51	0.09	III
8	3	0.95	0.47	III
8.5	3	0.45	0.22	III
9	3	0.20	0.20	III
10	3	0.26	0.13	III
11	2	0.11	-	II
12.25	2	0.06	-	II
13	2	0.06	-	II

Table IV.12. Comportement de phase à différentes salinités du système
 50% C13 (PO)_{4.7} SO₃ Na - 50% C13 (PO)₂ SO₃ Na , 2% , brut
 de Tinfouyé , eau distillée , rapport volumique = 1 , T = 60 ° C .

Composition (% massique)	S*	σ^*
(10 / 90)	11.2	3
(30 / 70)	10	4
(50 / 50)	9	5
(70 / 30)	8.4	6.25
(90 / 10)	7.2	10

Tableau IV. 13. Salinité optimale (S*) et paramètre de solubilisation optimale (σ^*) en fonction de la composition du système C13 (PO)_{4.7} SO₃Na / C13 (PO)₂ SO₃Na (% massique) . Phase huile = pétrole de Tinfouyé , T = 60 ° C , rapport eau / huile = 1 .

Il est important de souligner que les paramètres de solubilisation optimale σ^* sont de l'ordre de 3 à 10. Dans la plupart des applications, des valeurs de l'ordre de 10 sont nécessaires. Cependant, il faut noter que ces valeurs sont obtenues à des salinités optimales comprises entre 7.2 % et 11.2 %. Il est bien admis que σ^* varie inversement à

observées varient entre 7.2 % et 11.2 %. Autrement dit, ces salinités sont plus élevées que la salinité de l'eau de formation du gisement de Tinfouyé. Il est alors primordial de sélectionner des tensioactifs capables de provoquer la formation de systèmes triphasiques optimaux dans le domaine de salinité de l'eau de Tinfouyé. Plusieurs possibilités peuvent être envisagées :

- tester d'autres tensioactifs commerciaux et leurs mélanges. Une telle étude est en cours, des mélanges de certains tensioactifs commerciaux ont donné des systèmes optimaux dans les conditions de gisement de Tinfouyé (54).

- tester des tensioactifs de structure générale $C_x(PO)_nSO_3Na$ en variant x (nombre de carbones de la chaîne hydrophobe) et n (nombre de groupement propoxyle). En d'autres termes, il faut varier à la fois le groupement hydrophile et le groupement hydrophobe.

- tester ces tensioactifs $C_{13}(PO)_nSO_3Na$ en combinaison avec des sulfonates de pétrole. En effet, les sulfonates de pétrole exhibent des salinités optimales très faibles mais nécessitent la présence d'alcool. Des mélanges appropriés pourront donc donner des salinités optimales intermédiaires, correspondant à la salinité des eaux de Tinfouyé. Des études (51) ont montré que l'addition de sulfonates de pétrole à des sulfonates étoxylés a pour effet de diminuer S^* . Une telle étude est actuellement en cours, le sulfonate de pétrole étant synthétisé à partir d'une coupe pétrolière Algérienne au niveau de notre laboratoire.

Il est important de souligner que les paramètres de solubilisation optimales σ^* sont de l'ordre de 3 à 10. Dans la plupart des applications, des valeurs de l'ordre de 10 sont nécessaires. Cependant, il faut noter que ces valeurs sont obtenues à des salinités optimales comprises entre 7.2 % et 11.2 %. Il est bien admis que σ^* varie inversement à

S^* et nous pouvons anticiper des valeurs de σ^* bien supérieures à 10 à une salinité optimale équivalente à la salinité de l'eau de Tinfouyé. En fait des études de formulation et d'optimisation ont permis d'obtenir des systèmes Winsor III optimaux dans les conditions du gisement de Tinfouyé avec des solubilisations importantes (54)

IV.3.2. Modélisation Du Brut De Tinfouyé .

La modélisation du comportement de phase d'un brut par un alcane équivalent a intéressé plusieurs chercheurs (55 - 57). En effet , l'utilisation d'un alcane équivalent au brut permet de réaliser des expériences de comportement de phase dans des conditions mieux appropriées , particulièrement lorsqu'il est difficile de distinguer visuellement entre la phase médiane et le brut en excès . Aussi , nous avons considéré la modélisation du brut de Tinfouyé par un alcane ou un mélange d'alcanes simples . La première modélisation fut réalisée en se basant sur des mesures de tensions interfaciales (57) et la notion de " Equivalent Alcane Carbone Number " (EACN) fut introduite . Une telle notion attribue au brut un alcane équivalent . Une deuxième méthode (55) basée sur la salinité optimale a permis de définir pour chaque brut un " EACN " . Dans cette méthode , les salinités optimales d'un système donné de tensioactif sont déterminées en présence de différents alcanes (octane , nonane , décane , ...) . En déterminant la salinité optimale de ce système de tensioactif en présence du brut , par simple comparaison , le " EACN " est alors défini . Une étude récente (58) utilise une nouvelle approche basée sur la notion de " composition optimale en tensioactif " . Selon cette approche , une composition optimale en tensioactif (obtenue par mélange de tensioactifs) est déterminée pour une série d'alcanes . Le critère de composition optimale est définie par une solubilisation d'eau et d'huile égales . En comparant la concentration optimale en tensioactif , observée pour le brut comme phase organique , avec les compositions optimales obtenues pour les alcanes , un " EACN " est alors attribué au brut .

Dans notre travail, l'approche de modélisation du brut de Tinfouyé est basée sur la notion de salinité optimale. Les salinités optimales, obtenues avec les différentes compositions en présence du brut de Tinfouyé, sont données dans le Tableau IV.13. Les salinités optimales déterminées, avec ces mêmes compositions, en présence d'une série d'alcane (octane, décane, dodécane, tétradécane, hexadécane) sont représentées dans la Figure IV.8. Par simple extrapolation, un "EACN" est déterminé pour chaque composition (Figure IV.9). Ces différents "EACN" sont rassemblés dans le Tableau IV.14.

Ces résultats nous permettent d'affirmer que le comportement de phase du brut de Tinfouyé peut être modélisé par un alcane simple ayant un nombre de carbones égal à 8.5 ± 0.2, soit un alcane intermédiaire entre l'octane et le nonane. Il est aussi utile de noter que la modélisation est indépendante de la composition de tensioactif utilisé. Elle ne dépend que de la phase organique et la phase aqueuse présentes.

La Figure IV.8 montre clairement que les paramètres de solubilisation optimale σ^* diminuent lorsque le nombre de carbones de la phase huile augmente : d'une valeur égale à 15 pour l'octane, nous observons une valeur égale à 5 pour l'hexadécane. En outre, σ^* correspondant au brut est inférieur à σ^* déterminé pour le "EACN" modélisant le brut. En effet, un simple calcul nous donne un paramètre de solubilisation σ^* pour le EACN de l'ordre de 13, une valeur double de celle déterminée avec le brut. Ceci peut être relié à la composition chimique du brut. Une étude a montré que les tensions interfaciales mesurées en présence de pétrole sont supérieures à celles mesurées en présence d'alcane (59). Ceci a été interprété en considérant un possible "fractionnement" du brut. En d'autres termes, lorsque dans un système donné Tensioactif - Eau - Huile, l'huile est un alcane simple, il est bien clair que l'huile solubilisée au sein de la phase médiane ne peut être que l'alcane considéré. Par contre, lorsque l'huile est un brut, il est difficile (voire impossible) de connaître avec précision la nature de la fraction du brut solubilisée. Nous pouvons alors parler de

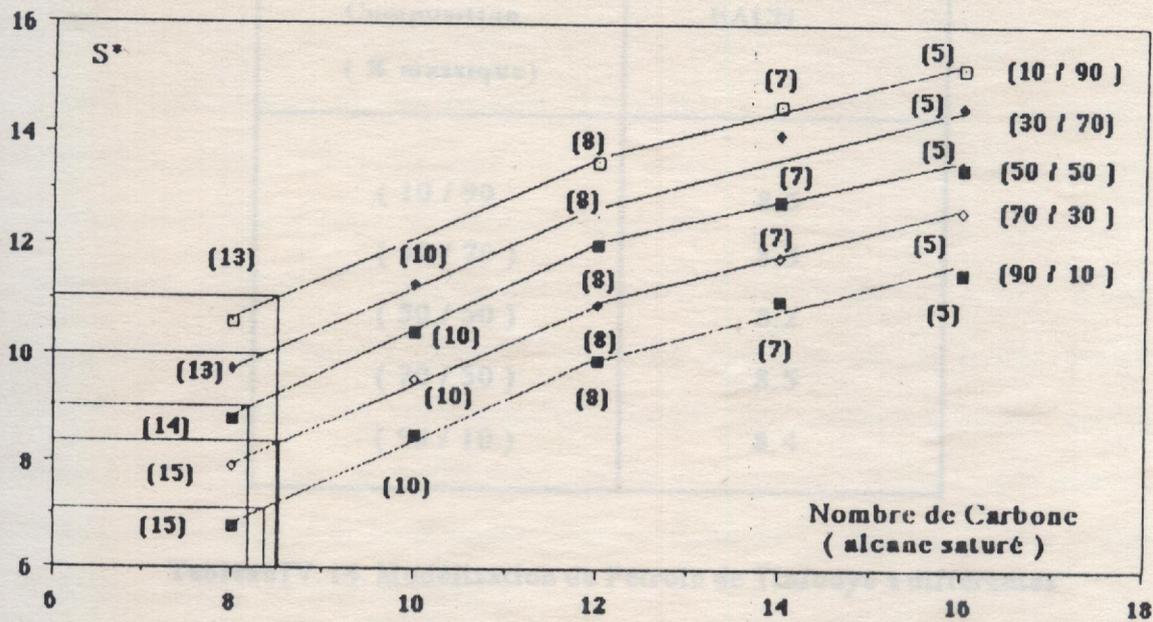


Figure IV.9. Modélisation du brut de Tinfouyé : par extrapolation de la salinité optimale à différentes compositions $C_{13}(PO)_{4.7}SO_3Na / C_{13}(PO)_2SO_3Na$, 2%, $T = 60^\circ C$, rapport eau / huile = 1.

Composition (% massique)	KACN
(10 / 90)	8.5
(30 / 70)	8.5
(50 / 50)	8.2
(70 / 30)	8.5
(90 / 10)	8.4

**Tableau IV.14. Modélisation du Pétrole de Tinfouyé à différentes compositions $C_{13}(PO)_{4.7}SO_3Na / C_{13}(PO)_2SO_3Na$, 2 %
T = 60 °C , rapport volumique eau / huile = 1 .**

solubilisation sélective des différents composés du brut au sein de la phase moyenne . Cette solubilisation sélective peut alors influencer sur le paramètre de solubilisation optimale σ^* .

Il est particulièrement intéressant de revenir sur cette observation de tensions interfaciales γ^* élevées en présence de brut (59) . En effet , ceci est en parfaite corrélation avec les valeurs de σ^* faibles en présence du brut puisqu'il est bien établi que σ^{*2} et γ^* sont inversement proportionnels (34 - 38) . Cependant , il faut noter que les mesures de γ^* en présence de brut (59) ont été déterminées pour des systèmes diphasiques , c'est à dire à des concentrations de tensioactifs relativement très faibles (0.07 %) . Par contre , nos mesures sont réalisées sur des systèmes triphasiques , à une concentration en tensioactif relativement élevée (2 %) . En outre , il a été prouvé (60) que la chaîne hydrophobe optimale déterminée à partir de mesures interfaciales pour un système triphasique (concentration en tensioactif élevée) est identique à celle déterminée pour un système à faible concentration de tensioactif (système diphasique) . Autrement dit , il semble que les phénomènes définissant l'état thermodynamique optimal sont similaires aussi bien pour les systèmes réalisés à partir de faibles concentrations en tensioactif (Winsor I) que pour les systèmes réalisés à partir de fortes concentrations en tensioactif (Winsor III) . Nos résultats semblent confirmer une telle hypothèse .

Enfin , cette notion de " EACN " qui permet de substituer un brut par un alcane ou un mélange simple d'alcane pour des expériences de comportement de phase doit être considéré avec prudence . En effet , ce concept peut être dépendent de la présence d'un alcool dans le système , du rapport eau / huile considéré , etc . Des études sont actuellement en cours afin de modeler le brut de Tinfouyé dans des différentes conditions physico - chimiques .

CONCLUSION

La première partie de notre étude a consisté à rechercher des compositions Eau de Tinfouyé - Brut de Tinfouyé - Tensioactif - Butanol générant des microémulsions du type Winsor IV, c'est à dire des systèmes monophasiques avec solubilisation complète de l'eau et du pétrole. Une telle formulation et optimisation a été réalisée en deux étapes :

- optimisation par rapport au cotensioactif en l'absence du tensioactif .
- Optimisation par rapport au tensioactif , la concentration en cotensioactif étant constante et égale à la concentration optimale préalablement définie .

Parmi plusieurs systèmes étudiés , le système optimal déterminé consiste en la composition suivante : Eau de Tinfouyé - Brut de Tinfouyé - Enordet 395 / 60 (15 %) - Butanol (6 %) .

L'étude de comportement de phase à des concentrations basses en tensioactifs et la recherche de microémulsions du type Winsor III a fait l'objet de la deuxième partie de notre travail . Aussi, nous avons formulé et optimisé des systèmes de type Winsor III en présence de cotensioactif . Plusieurs tensioactifs ont été testés et les systèmes triphasiques suivants ont été obtenus :

- le mélange de Dodiflood V 3622 et de Dodiflood V 3620 de concentration de 2% , de poids moléculaire moyen de 440 et en présence de 5 à 8% de butanol (avec et sans sel) .

- le Dodiflood V2880 (2%) en présence de 1% de butanol à partir de 11,2 % de NaCl .

BIBLIOGRAPHIE

- le Dodiflood B1083 (2%) en présence de 5% de Butanol et à partir de 16% en NaCl

La troisième partie de notre étude a été orientée sur l'obtention de systèmes triphasiques optimaux, en l'absence d'un cotensioactif. Pour ce faire, une série de tensioactifs de formule générale $C_{13}(PO)_n SO_3 Na$ ont été utilisés et leur comportement de phase a été étudié en fonction de la salinité de l'eau utilisée. Cette étude a permis de dégager les propriétés intéressantes suivantes :

- diminution de la salinité optimale S^* avec l'augmentation du nombre de groupement propoxyle (PO).

- augmentation du paramètre de solubilisation optimale σ^* avec l'augmentation du nombre de groupement propoxyle (PO).

- tolérance de ces tensioactifs vis à vis des cations divalents.

- un large domaine de salinité optimale ΔS^* peut être toléré par simple mélange de ces tensioactifs.

Enfin, en utilisant ces tensioactifs, une modélisation du brut de Tinfouyé a été réalisée en se basant sur le concept de salinité optimale. En effet, en déterminant la salinité optimale S^* (à une composition en tensioactif donnée) pour une série d'alcanes et pour le brut de Tinfouyé, un alcane équivalent (Equivalent Alkane Carbon Number : EACN) a été attribué à ce brut. Nos résultats montrent que, du point de vue solubilisation, le pétrole de Tinfouyé peut être modélisé par un "EACN" de 8,5. Ce résultat est indépendant de la composition utilisée en tensioactif.

BIBLIOGRAPHIE

1. Sharma , M.K. , et Shah , D.O . , " Macro - and Microemulsions Theory and Applications " , ACS Series 272 , Editeur Shah , D.O . , American Chemical Society , Washington , D.C (1985)
2. Bansal , V.K . , et Shah , D.O . , " Microemulsions : Theory and Practice " , Editeur Prince , L.M , Academic Press , New York (1977) .
3. Bansal , V.K. , et Shah , D.O . , " Micellization , Solubilization , and Microemulsions " , Vol. 1 , Editeur Mittal , K.L , Plenum Press , New York (1977) .
4. Salager , J.L. , " Physico-Chemical Properties of Surfactant - Water - Oil Mixtures : Phase Behavior , Microemulsion Formation and Interfacial Tension " , Dissertation (Ph.D) , The University of Texas at Austin (1977) .
5. Holbrook , O.C . , Brevet Americain No 3006411 (1961) .
6. Holm , L.W , et Bernard , G.G . , Brevet Americain No 3082822 (1963) .
7. Gogarty , W.B , et Olson , R.W . , Brevet Americain No. 3254714 (1966) .
8. Jones , S.C. , Brevet Americain No. 3506070 (1970) .
9. Ahearn , G.P . , " Surfactants for Oil Recovery " , Journal of American Oil and Chemical Society , Vol . 46 , (1969) .

10. Gogarty , B.W . , " Improved Oil Recovery with Surfactant and Polymer Flooding " . ,
Editeurs : Shah , D.O et Schechter , R.S . , Academic Press , Inc . , New York (1977) .
11. Docher , T.M . , " Tertiary Oil Recovery " , Chemtech , 232 , Avril 1977 .
12. Foster , W.R . , " A Low Tension Waterflooding Process " , Journal of Petroleum
Technology . , Vol. 25 (1975) .
13. Cayias , J.L . , Schechter , R.S . , et Wade , W.H . , Adsorption Interfaces , ACS Symposium
Series , No 8 (1975) .
14. Shinoda , K , et Friberg , S . , Adv. Colloid Interface Sci . , 4 , 282 (1975) .
15. Prince , L . M . , J. Colloid .Interface . Sci . , 52 , 182 (1975) .
16. Friberg , S . , " Microemulsions - Theory and Practice " , Editeur : Prince , L . M . ,
Academic Press , New Work (1977) .
17. Prince , L . M . , " Microemulsions - Theory and Practice " , Editeur : Prince , L . M . ,
Academic Press , New York (1977) .
18. Rosen , M. J . , " Surfactants and Interfacial Phenomena " , John Wiley & Sons , New York
(1978) .
19. Ceglie , A . , Das , K.P . , et Lindman , B.J . , J. colloid . Interface . Sci . , 115 , 115 (1987) .

20. Lindman, B., Stibbs, P., et Moseley, M. E., *J. Colloid. Interface. Sci.*, 83, 569 (1981).
21. Stibbs, P., et Rapacki, K., *J. Colloid. Interface. Sci.*, 95, 583 (1983).
22. Lindman, B., Kamenka, N., Kathopoulos, T., Brun, B., et Nilsson, P., *J. Phys. Chem.*, 84, 2485 (1980).
23. Stibbs, P., *J. Colloid. Interface. Sci.*, 87, 385 (1982).
24. Ruckenstein, E., *Chem. Phys. Lett.*, 57, 517 (1978).
25. Ruckenstein, E., *Fluid. Phase. Equilib.*, 20, 189 (1985).
26. Ruckenstein, E., "Macro - and Microemulsions Theory and Applications", ACS Symposium Series 272, Editeur: Shah, D. O, American Chemical Society, Washington, D. C (1985).
27. Bowcott, J. E., et Schulman, J. H., *Z. Electrochem.*, 59, 283 (1955).
28. Winsor, P. A., "Solvent Properties of Amphiphilic Compounds", Butterworths, London (1954).
29. Salager, J. L., Morgan, J. C., Schechter, R. S., Wade, W. H., et Vasquez, E., *Soc. Pet. Eng. J.*, 107., (Avril, 1979).

30. Bourrel, M., Koukounis, Ch., Schechter, R. S., et Wade, W. H., Dispersion Sci. Tech., 1(1), 13 (1980).
31. Chan, K. S., et Shah, D. O., Publication SPE 7869 présentée au " SPE of AIME International Symposium on Oil Field and Geothermal Chemistry ", Houston, Texas, Janvier - 22 - 24 (1979).
32. Scriven, L. E., dans " Micellization, Solubilization, and Microemulsions ", Vol 2, Editeur: Mittal, I. K., Plenum Press, New York, page 877 (1979).
33. Bourrel, M., et Chambu, C., Soc. Pet. Eng. J., 327(Avril 1983).
34. Huh, C., J. Colloid. Interface. Sci., 71, 408 (1979).
35. Healy, R. N., Reed, R. L., et Carpenter, C. W. Jr., Soc. Pet. Eng. J., 87(1975).
36. Barakat, Y., Fortney, L. N., LaLanne-Cassou, C., Schechter, R. S., Wade, W. H., Weerasooriya, U., et Yiv, S., Soc. Petrol. Eng. J., 913 (Décembre 1983).
37. Carmona, I., Barakat, Y., Schechter, R. S., Wade, W. H., et Weerasooriya, U., Soc. Pet. Eng. J., 351 (Juin 1985).
38. Barakat, Y., Fortney, L. N., Schechter, R. S., Wade, W. H., et Yiv, S. H., ARTEP " 2nd European Symposium on Enhanced Oil Recovery ", 11, Editions Technip, Paris (1982).

39. Puerto, M.C., et Reed, R.L., Publication SPE/DOE, présenté au " SPE / DOE Third Joint Symposium on Enhanced Oil Recovery of the Society of Petroleum Engineers ", Tulsa, Ok, Avril 4-7 (1982).
40. Jones, S. C., et Dreher, K. D., Soc. Petrol. Eng. J., 161 (Juin 1976).
41. Heely, R. N., and Reed, R. L., Soc. Petrol. Eng. J., 491 (Octobre 1974).
42. Aoudia, M., Rodgers, M. A. J., et Wade, W. H., J. Colloid. Interface. Sci., 144, 351 (1991).
43. Knickerboker, B. M., Pesheck, C. V., Scriven, L. E., et Davis, H. T., J. Phys. Chem., 83, 1984 (1979).
44. Knickerboker, B. M., Pesheck, C. V., Scriven, L. E., et Davis, H. T., J. Phys. Chem., 86, 393 (1982).
45. Lund, G., et Holt, S. L., JOACS, 57, 264 (1980).
46. Wade, W. H., Morgan, J. C., Jacobson, K. J., et Schechter, R. S., Publication SPE 6002, présenté au " SPE-AIME 51th Annual Fall Technical Conference and Exhibition ", New Orleans, Octobre 3-6, 1976..
47. Graciaa, A., Fortney, L. N., Schechter, R. S., Wade, W. H., et Yiv, S. /, Publication SPE/DOE 9815, présenté au " SPE / DOE Second Joint Symposium on Enhanced Oil Recovery of the Society of Petroleum Engineers ", Tulsa, OK, Avril 5-8, 1981.

48. Graciaa, A., Barakat, Y., El - Emary, M., Fortney, L., Schechter, R. S., Yiv, S., et Wade, W. H., J. Colloid Interface Sci., 89, 209 (1982).

49. Selliah, R. D., Schechter, R. S., Wade, W. H., et Weerasooriya, U., Dispersion Sci. Tech., 8(1), 75 (1987).

50. Abbe, M., Schechter, R. S., Selliah, R. D., Sheikh, B., et Wade, W. H., J. Dispersion Sci. Tech., 8(2), 157 (1987).

51. Bansal, V. K., et Shah, D. O., J. Colloid Interface Sci., 65, 451 (1978).

52. Gary, D. C., "Analytical Chemistry", 3 édition, John Wiley and Sons, New York (1980).

53. Eisenzimmer, A., et Desmarquest, J. P., "Solution Behavior of Surfactants", Editeurs K. L. Mittal et E. J. Fendler., Plenum Press, N. Y., Lndon (1982).

54. Aoudia, M., et Hadj Ziane, A., résultats non encore publiés.

55. Than, M. K., et Lorenz., P. B., Proceeding of the Third Symposium on Enhanced Oil Recovery, Bournemouth, U. K., September 21 - 23., Editeur F. J. Fayers., Elsevier Scientific Publishing Company (1981).

56. Baviere, M., Schechter, R. S., et Wade, W. H., "Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery", Editeur D. O. Shah, New York (1981).

57. Cayias, J. L., Schechter, R. S., et Wade, W. H., Soc. Petrol. Eng. J., 16, 351 (1976)

58. Aoudia, M., soumis au J. Colloid. Interface. Sci.

59. Doe, P. H., El - Emary, M., Wade, W. H., et Schechter, R. S., "The Influence of Surfactant Structure on Low Interfacial Tensions", Chemistry of Oil Recovery, Editeurs Robert, T. J. et Robert, L., Bergs., ACS Symposium Series 91, 17 (1979).

60. Chan, K. S., et Shah, D " Solution Behavior of Surfactants "., Editeurs Mittal, K. L et Fendler, E. J., PLenum Press, New York (1982).