

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université Saad Dahlab de Blida
Faculté de Technologie
Département de Chimie industrielle



Mémoire de projet de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme de Master en chimie industrielle

Option : Génie chimique

Thème

Récupération assisté du pétrole par méthode

Chimique

Application sur carotte de grés

Réalisé par :

ABDALLAH Abdelmounaim

Encadré par:

M^{me}: Djedri.Bani.S

Promotion : 2013/2014

DEDICACE

*Je tiens sincèrement à dédier ce modeste travail à mes très chers parents
qui m'ont aidé, encouragé durant toute ma vie.*

A mes frères et sœurs.

Ainsi toute la famille.

A tous mes amis.

A tous ceux qui me sont chers.

Et toute la promotion 2013-2014 chimie industrielle.

Abdelmounaim.

REMERCIEMENTS

Avant tout, je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m'a accordé la force, la patience, le courage, la volonté et la santé sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Je tiens à remercier très sincèrement mon promotrice M^{me} : Djedri-Bani pour son orientation, sa disponibilité, ses encouragements, ses précieux conseils qui m'ont été indispensables.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury qui ont bien voulu accepter de juger ce travail

Je remercie également toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Et je ne peux oublier tous mes enseignants et pour tous ceux qui m'ont aidé pour réaliser ce travail.

Enfin, je veux exprimer toute ma gratitude à ma famille qui m'a transmis la soif du savoir, de même que la discipline nécessaire pour atteindre mon objectif.

A tous les techniciens et les administrateurs de l'institut de chimie industrielle.

Résumé

La récupération assistée du pétrole (RAP), est l'ensemble des techniques destinées à accroître les quantités d'hydrocarbures extraites d'un gisement

Lors de la récupération tertiaire du pétrole (RAP) on a recours à l'utilisation de microémulsion afin de faire baissé la tension interfaciale (eau-huile).

Cette étude nous à permet de localiser des microémulsions de type Winsor III. Par le tracé diagramme de phase des systèmes saumure/SDBS/butanol-1/décane. Durant notre travail les rapports SDBS/butanol, les concentrations en SDBS ainsi que la concentration optimale en sel de la conduisant à une émulsification maximale de l'huile, ont été déterminés.

Une amélioration de la récupération du pétrole intéressante a été obtenu par l'injection d'un bouchon de microémulsion aux concentrations et rapport optimisé.

Abstract

The enhanced oil recovery (EOR), is the set of techniques designed to increase the amount of oil extracted from a deposit.

This study allows us to locate Winsor type III microemulsion. By drawing phase diagram of brine systems / SDBS / 1-butanol / decane.

The reports cosurfactant /surfactant and oils / water leading to the lowest interfacial tension were determined.

The injection of microemulsion he gave us an improved oil recovery.

ملخص

الاستخراج المعزز للنفط هو مجموعة من التقنيات المصممة لزيادة كمية النفط المستخرج من الودائع.

عند عملية الاستخلاص المعزز للنفط نلجأ إلى استعمال المستحلبات المجهرية وهذا بغية خفض التوتر السطحي زيت ماء

هذه المستحلبات تعرض درجة لزوجة قريبة للماء مما ينتج خسائر كبيرة عند الحقن

سمحت لنا هذه الدراسة العثور على مستحلبات مجهرية من نوع Winsor III وذلك برسم مخططات الأنظمة

.Saumure/SDBS/butanole-1/décane

التقارير surfactant/cosurfactant والزيت\الماء. التي تؤدي إلى أدنى توتر البينية، ثم تحديدها.

حقن المستحلبات المجهرية يعطينا ارتفاع في نسبة استرجاع النفط



INTRODUCTION

Le pétrole est une source d'énergie vitale pour le monde et il le restera vraisemblablement pour de nombreuses décennies à venir, et ce, même selon les hypothèses les plus optimistes quant à la croissance des sources d'énergies de remplacement.

La production d'un gisement pétrolier comprend généralement plusieurs étapes. Après la récupération primaire (qui utilise la pression du gisement comme moteur de la production) et la récupération secondaire (qui utilise l'injection d'eau ou de gaz pour maintenir la pression dans le gisement), Or 1% de la récupération supplémentaire du pétrole, sur l'ensemble des gisements, correspond à une année de consommation mondiale la récupération améliorée du pétrole ou récupération tertiaire comprend tous les différents procédés qui peuvent être employés pour modifier la mobilité et/ou la saturation des hydrocarbures dans le gisement. Ces procédés permettent d'extraire entre 5 et 20 % supplémentaires de l'huile en place dans le gisement, en plus des 30 % obtenus en moyenne après les étapes de récupérations conventionnelles. [1]

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

Lors de la récupération tertiaire du pétrole (RAP) on a recours à l'utilisation de microémulsion afin de faire baissé la tension interfaciale (eau-huile). Ces microémulsions sont aussi fluide que l'eau d'où les fortes pertes lors de l'injection[49].

Les microémulsions étant des solutions micellaires qui présentent de nombreuses propriétés intéressantes tel qu'une tension interfaciale très basse ($<10^{-3}$ mN/m) ni au moins certains propriétés présentent quelques inconvénients liés à leurs viscosités. Les microémulsions étant très fluides (aussi fluide que l'eau).

Le manuscrit est contient trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous rappellerons, quelques généralités sur les tensioactifs et les microémulsions et leurs applications dans différentes domaines

Le chapitre 2, regroupe les techniques de la récupération du pétrole brut ainsi que les concepts qui régissent de manière général le processus de récupération par la méthode chimique.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons l'essentiel des résultats expérimentaux obtenus suivis par des interprétations, notamment la détermination de la récupération de l'huile après l'injection d'un bouchon de microémulsion.

La localisation de microémulsions type Winsor III (huile /eau) pour l'application dans la récupération de pétrole est l'objet de notre travail.

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LES ABREVIATIONS

Introduction général.....	1
Chapitre I : LES SYSTEMES MICELLAIRES.....	3
I.1. LES TENSIOACTIFS.....	3
I.1.1. Généralité.....	3
I.1.2. Classification des tensioactifs.....	4
I.1.2.1. Les tensioactifs anioniques.....	4
I.1.2.2. Les tensioactifs cationiques.....	5
I.1.2.3. Les tensioactifs amphotères	6
I.1.2.4. Les tensioactifs non ioniques	6
I.1.3. Propriétés des tensioactifs.....	7
I.1.3.1. Adsorption aux interfaces.....	7
I.1.3.2. Hydrophile -Lipophile –Balance(HLB).....	8
I.1.3.3. Concentration micellaire critique (CMC).....	8
I.1.4. Application des tensioactifs.....	9
I.2. LES PHENOMENES DE SURFACE.....	10
I.2.1. Introduction.....	10
I.2.2. Tension superficielle.....	10
I.2.3. Tension interfaciale.....	11
I.2.4. Origine des phénomènes de surface.....	11
I.2.5. Solubilisation.....	11
I.2.6. Emulsification.....	12

I.3. LES MICROEMULSIONS.....	12
I.3.1.Introduction.....	12
I.3.2.définition.....	13
I.3.3.Caractérisation des microémulsions.....	13
I.3.4. Types des microémulsions.....	13
I.3.5. Structure et formation d'une microémulsion.....	14
I.3.6. Stabilité des microémulsions.....	14
I.3.6.1. Influence de la concentration en tensioactif.....	14
I.3.6.2. Influence de la température.....	14
I.3.6.3. Influence de la salinité.....	15
I.3.7. Les différents types de microémulsion selon WINSOR.....	15
I.3.8. Rôle du cotensioactif dans la formulation de microémulsion.....	16
I.3.9. Application des microémulsions.....	17
Chapitre II. TECHNIQUES DE RECUPERATION DU PETROLE BRUT.....	18
II.1. PRODUCTION DU PETROLE.....	18
II.1.1. L'exploration.....	18
II.1.2. Le forage.....	19
II.1.3. La récupération du pétrole.....	19
II.1.3.1. Récupération primaire.....	19
II.1.3.2. Récupération secondaire.....	19
II.1.3.3. Récupération tertiaire.....	20
II.2. DIFFERENTES METHODES DE LA RECUPERATION ASSISTEE.....	21
II.2.1. La méthode thermique.....	21
II.2.2. La méthode par gaz.....	21
II.2.3. la méthode miscible.....	21

II.2.4. la méthode chimique.....	22
II.3. LES CONCEPTS DU PROCESSUS DE RECUPERATION PAR LA METHODE CHIMIQUE.....	23
II.3.1. Drainage du pétrole (loi de Darcy).....	23
II.3.2. La tension interfaciale (IFT).....	25
II.3.3 La mouillabilité.....	26
II.3.4. La capillarité.....	27
II.3.5. Inondation et imbibitions.....	27
Chapitre III : PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS.....	28
III.1. Matériels et méthodes.....	28
III.1.1. Produits utilisés	28
III.1.2. Méthodes.....	31
✓ Préparation des solutions.....	31
✓ formulation et caractérisions des microémulsions.....	31
III.2. ETUDE DE L'EFFET DE L'INJECTION D'UN BOUCHON DE MICROEMULSION SUR LA RECUPERATION DU PETROLE.....	32
III.2. 1. Optimisation des paramètres de formulation.....	32
III.2.1.1. Détermination du déplacement du type de Winsor dans un diagramme de phase en absence de sel.....	33
III.2.1.2. Etude de l'effet du sel sur le déplacement du type de Winsor dans un Diagramme.....	33
✓ Optimisation des paramètres de formulation pour une concentration en sel de 0,5%.....	34
✓ Optimisation des paramètres de formulation pour une concentration en sel de 1 %.....	35
✓ Optimisation des paramètres de formulation pour une concentration en sel de 1,5%.....	35
✓ Optimisation des paramètres de formulation pour une concentration en sel de 2 %.....	36
III.2.1.3. Détermination le pourcentage de l'huile émulsifier pour les microémulsions	

WINSOR III	37
III.2.1.4. Détermination la porosité du grés.....	39
III.2.1.5. Application des microémulsions.....	40
• Récupération primaire.....	41
• Récupération secondaire.....	42
• Récupération tertiaire par injection du bouchon microémulsion.....	42
CONCLUSION.....	45
BIBLIOGRAPHIE.	

LISTE DES FIGURES

- Figure I.1.** Schéma simplifié d'un tensioactif.
- Figure I.2.** Tensioactif anionique : Dodécyl benzène sulfonât de sodium.
- Figure I.3.** Schéma représentant une molécule anionique.
- Figure I.4.** Tensioactif cationique Chlorure de n-dodécyl pyridine.
- Figure I.5.** Schéma représentant une molécule cationique.
- Figure I.6.** Tensioactif amphotère : Alkyl bétaine.
- Figure I.7.** Schéma représentant une molécule amphotère.
- Figure I.8.** Tensioactif nonionique : Octylphenol poly-éthoxylé.
- Figure I.9.** Schéma représentant une molécule nonionique.
- Figure I.10.** Exemple et classification de tensio-actifs.
- Figure I.11.** Structure des agrégats.
- Figure I.12.** Types de microémulsion.
- Figure I.13.** Représentation des différents Winsor selon l'équilibre entre les phases.
- Figure I-14.** Les trois types de diagrammes de Winsor observés suivant la valeur du
- Figure II.1.** Gouttes d'huile piégées derrière le front d'eau rapport R.
- Figure II.2.** Représentation schématique de l'injection d'eau dans le réservoir d'hydrocarbures
- Figure II.3.** Représentation de la répartition des forces pour l'essai d'angle de contact
- Figure III.1.** Structure chimique de SDBS.
- Figure III.2.** Structure chimique de butan-1-ol
- Figure III.3.** Structure chimique de décane
- Figure III.6.** Représentation des différents types de Winsor
- Figure III.7.** Comportements d'une microémulsion type saumure/SDBS/butanol-1/ décane.
- Figure III.8.** Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/butanol-1/décane, avec 0% de NaCl.
- Figure III.9.** Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/butanol-1/ décane, avec 0.5% de NaCl.
- Figure III.10.** Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/butanol-1/ décane, avec 1% de NaCl.
- Figure III.11.** Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/butanol-1/ décane, avec 1.5% de NaCl.
- Figure III.12.** Formulation des microémulsions pour un système de 1,5%NaCl ,4%TA

Figure III.13. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/butanol-1/ décane, avec 2% de NaCl.

Figure III.14. Montage représentatif d'un puits pétrolier (roche: carotte en grès).

Figure III.15. Le volume récupérer de pétrole après l'injection d'un bouchon de microémulsion.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Quelques applications des tensioactifs selon le HLB.

Tableau I .2. Description des phases WINSOR

Tableau II.1. Représentation de la viscosité dynamique pour quelques fluides

Tableau.III.1.Caractéristiques physiques du SDBS

Tableau III.2. Caractéristiques physiques du butanol-1

Tableau III.3. Caractéristiques physiques du décane

Tableau III.4. Caractéristiques d'un grés

Tableau III.5. Variation du taux d'émulsification de l'huile en fonction de la salinité, de la Concentration en tensioactif et du rapport TA/COTA à un Rapport eau/huile=1/2 et T=60°C.

Tableau III.6 : Résultats des mesures des paramètres permettant le calcul de porosité.

Les microémulsions sont constituées de deux liquides non miscibles, pour obtenir ces systèmes, il faut modifier la tension interfaciale entre les deux liquides. Ceci est réalisé par l'ajout de molécules particulières appelées agents de surface, amphiphiles, tensioactifs ou surfactants.

I.1. LES TENSIOACTIF:

I.1.1. Généralités:

Les agents de surface, habituellement appelé comme tensioactifs (surfactants), ont au moins un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe dans la même molécule. En raison de ce caractère qui peut faire baisser considérablement la tension interfaciale et modifier les propriétés de mouillage ainsi que la dispersion (la solubilisation) de l'huile dans l'eau (microémulsion),

Les tensioactifs ont une grande variété d'applications qui incluent la perméabilisation et la dissolution des membranes, la solubilisation de corps d'inclusion, ainsi que la solubilisation, la biochimie, la cristallisation et la manipulation des protéines membranaires.

La capacité d'un tensioactif à participer à une fonction spécifique dans les techniques de biologie structurale ou de biochimie est entièrement reliée à sa structure. La partie hydrophile polaire de la molécule de détergent est désignée comme « tête polaire » tandis que la partie hydrophobe apolaire est appelée « queue apolaire ». La partie hydrophobe est constituée d'une ou plusieurs chaînes carbonées aliphatiques pouvant être linéaires ou ramifiées et comportant généralement entre 8 et 18 atomes de carbone (Figure I.1).

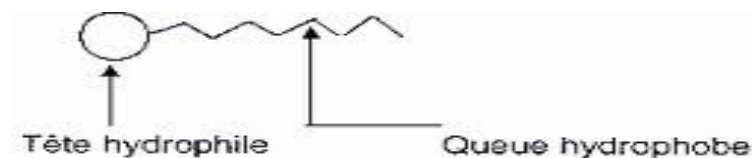


Figure I.1. Schéma simplifié d'un tensioactif.

En milieu aqueux et à faible concentration, les tensioactifs s'adsorbent à l'interface air-eau d'un liquide pour former un film mono moléculaire compact et diminuent l'énergie

libre interfaciale. Les molécules s'organisent à la surface de telle sorte que la tête hydrophile soit au contact de l'eau et que la chaîne hydrophobe soit orientée vers l'extérieur dans l'air. Ce phénomène provoque une diminution de la tension superficielle du liquide proportionnellement à la concentration en tensioactifs selon la loi de Gibbs [2] [3].

Les tensioactifs sont considérés comme de bons agents de récupération assistée du pétrole depuis les années 1970 [4]. Le coût des surfactants est le principal facteur limitant et empêchait l'utilisation du processus de tensio-actif dans la récupération par méthode chimique, certes pour une utilisation optimale de ces agents il faudrait limiter au maximum les pertes de ces derniers par rétention dans la roche-réservoir.

I.1.2. Classification des tensioactifs :

Les tensioactifs sont classés en quatre groupes : anionique, cationique, non ionique et zwitterionique présenté dans la figure I.10.

I.1.2.1. Les tensioactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques, Ce sont les tensioactifs les plus utilisés dans le processus de récupération du pétrole en raison de leur adsorption relativement faible dans les grès et argiles, de stabilité et de prix relativement bon marché. Ils sont caractérisés par une partie hydrophile chargée négativement, qui peut être une terminaison carboxylate, sulfate, sulfonate ou encore phosphate, et se présentent en général sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium. Le groupe hydrophobe typique est une chaîne hydrocarbonée en C12 à C15, ramifiée ou linéaire [5].

Les tensioactifs anioniques possèdent un pouvoir détersif important et sont particulièrement efficaces contre les particules (les substrats rencontrés étant souvent chargés négativement, les terminaisons anioniques favorisent la dispersion des particules par répulsion électrostatique).

Ils sont également utilisés comme agents hydro tropes pour favoriser la solubilisation dans la solution. Les tensioactifs anioniques présentent une faible activité bactériostatique réversible. Ils sont sensibles à la dureté de l'eau et certains sont susceptibles de subir une hydrolyse partielle dans la solution. La figure I-3 montre la structure générale d'un tensioactif anionique.

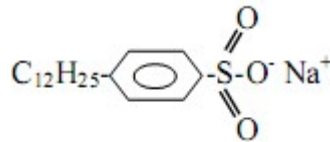


Figure I.2. Tensioactif anionique : Dodécyl benzène sulfonât de sodium

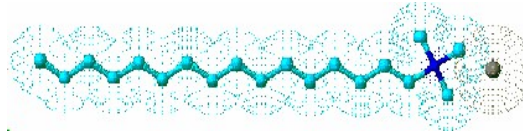


Figure I.3. Schéma représentant une molécule anionique

I.1.2.2. Les tensioactifs cationiques :

Les tensioactifs cationiques (Figure I-5) possèdent une charge positive sur leur partie hydrophile. A cause de leur adsorption très élevée par les surfaces d'argiles et de sable, ils ne constituent pas un choix majeur pour la récupération du pétrole dans les roches réservoir. Toutefois, des recherches avec des tensioactifs cationiques ont été effectuées ces dernières années pour les réservoirs carbonatés.

Les tensioactifs cationiques sont principalement utilisés pour leurs propriétés fongicides et bactéricides, ainsi que dans certaines préparations nettoyantes acides [6].

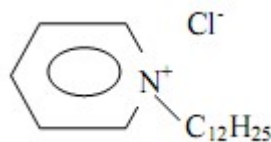


Figure I.4. Tensioactif cationique Chlorure de n-dodécyl pyridine

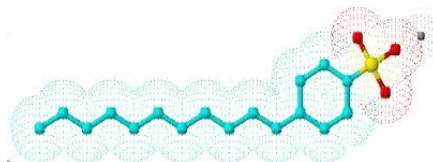


Figure I.5. Schéma représentant une molécule cationique.

I.1.2.3. Tensioactifs zwitterioniques ou amphotères :

Ils possèdent deux groupements de charges opposées. Suivant le pH ils sont sous forme cationique ou sous forme anionique. Ce sont d'excellents détergents. Non irritants, ils entrent dans la composition de nombreux shampoings doux, produits pour peaux sensibles, démaquillantes pour les yeux, lotions et gels dermatologiques.

Ces tensio-actifs n'ont pas été testés dans la récupération du pétrole.

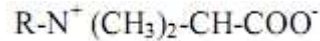


Figure I.6. Tensioactif amphotère : Alkyl bétaine

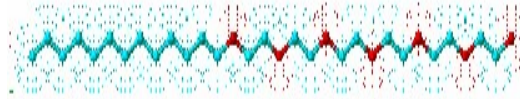


Figure I.7. Schéma représentant une molécule amphotère.

I.1.2.4. Tensioactifs nonioniques :

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

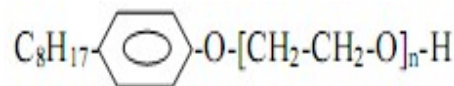


Figure I.8. Tensioactif nonionique : Octylphenol poly-éthoxylé

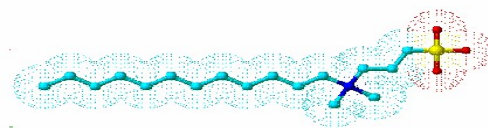


Figure I.9. Schéma représentant une molécule nonionique.


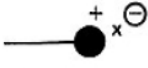


			
Anionics	Cationics	Nonionics	Amphoterics
Sulfonates Sulfates Carboxylates Phosphates	Quaternary ammonium organics, pyridinium, imidazolinium, piperidinium, and sulfonium compounds	Alkyl-, Alkyl-aryl-, acyl-, acylamido-, acyl-aminepolyglycol, and polyol ethers Alkanolamides	Aminocarboxylic acids

Figure I.10. Exemple et classification de tensio-actifs (Akstinat, 1981) [7].

I. 1.3. Propriétés des agents tensioactifs :

Les deux parties essentielles des composés tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

- L'adsorption aux interfaces, cette propriété est responsable des phénomènes mouillage de détergence et d'émulsification.
- L'autoagrégation en solution

I. 1.3.1. Adsorption aux interfaces :

Les molécules de tensioactifs comportant une partie hydrophile et une partie lipophile ont tendance à s'orienter verticalement.

Cette orientation donnant lieu en solution aqueuse à une adsorption positive, les molécules qui possèdent une énergie cinétique suffisante pouvant repasser en solution.

Cette adsorption est responsable dans la plupart des propriétés des tensioactifs à :

- L'abaissement de la tension interfaciale ou superficielle
- Utilisation comme agents mouillants et comme détergent (interface- liquide- solide).
- Stabilisation des émulsions et microémulsions (interface liquide- liquide).
- Formation des bulles et des mousses (interface liquide-gaz) [8].

I. 1.3.2. Hydrophile -Lipophile -Balance(HLB) :

La balance hydrophile-lipophile est une caractéristique des tensioactifs .Elle représente l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles [9] L'acide oléique a été choisi arbitrairement comme corps gras de référence auquel on a attribué le chiffre 1 et le Lauryl sulfate de sodium comme référence hydrophile auquel on a donné le chiffre 40 [10].

Un tensioactifs ayant un HLB de 10 sera à la fois oléo soluble et hydrosoluble.

Ainsi on a :

- de 1 à 10 on aura des produits lipophiles.
- de 11 à 40 on aura des produits hydrophiles.

Griffin a introduit une notion semi-empirique [11] ; une valeur positive est affectée à chaque élément de la partie hydrophile, une valeur négative à chaque élément de la partie lipophile.

La somme de toutes ces valeurs augmentée de 7 donne le HLB.

Le tableau I.1 résume quelques applications des tensioactifs selon le HLB.

Tableau I.1. Quelques applications des tensioactifs selon le HLB.

HLB	Applications
1.5 à 3	Antimoussant
3 à 6	Emulsification E / H
7 à 9	Mouillage
8 à 13	Emulsification H / E
13 à 15	Détergence
15 à 18	Solubilisation dans l'eau

I.1.3.3. Concentration micellaire critique (CMC) :

C'est la concentration à partir de laquelle il y a formation des agrégats moléculaires, de dimensions colloïdales appelées «micelles ». A une concentration plus faible que la CMC, le surfactant existe sous forme de monomère. Ce phénomène d'agrégation produit une réduction importante de l'énergie libre du système. L'agrégation des molécules ou ions appelée micellisation exerce une influence sur les propriétés physiques des solutions.

La CMC est influencée par la nature du tensioactif, la température et la force ionique. Dans une série homologue de surfactifs, la CMC diminue en fonction de l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Une relation liant la CMC au nombre de carbones est donnée [12].

$$\text{Log CMC} = a + b N_c \quad (\text{I} - 1)$$

Où : a et b sont des constantes et N_c est le nombre de carbones.

La répulsion électrostatique qui existe entre les ions d'un surfactant ionique et de même qu'entre ses micelles est un obstacle à la micellisation.

Selon la géométrie des molécules amphiphiles et les propriétés physicochimiques de la solution, les micelles peuvent adopter différentes formes (figure I.9).

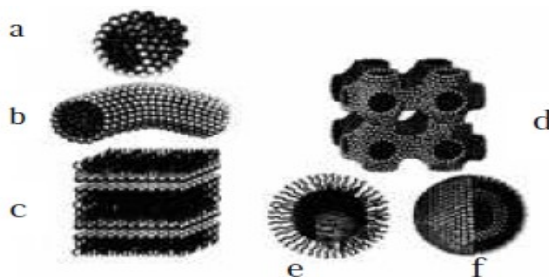


Figure I.11. Structure des agrégats. (a) micelles sphériques ; (b) micelles cylindriques ; (c) bicouche plane ; (d) structure cubique ; (e) micelles inverses ; (f) vésicules sphériques selon Evans et Wennerstrom, (1994).

I.1.4. Application des tensioactifs :

Les utilisations de ces produits sont extrêmement diverses : usage ménagers (58% de consommation) sous la forme notamment de lessives, la très faible toxicité des paraffines sulfonâtes de sodium fait qu'elles sont très utilisées dans les formulation des détergents domestiques. Des applications en dehors du nettoyage sont de plus en plus développées, c'est le cas des utilisations dans la teinturerie, l'impression et les apprêts des textiles.

Des applications sont faites aussi en cosmétiques telles que les shampoings sous forme liquide, solide ou de crème. Les composés sulfatés provenant de la sulfatation d'un alcool ont un pouvoir moussant très élevé qui est mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants.

On peut, par ailleurs citer d'autres applications :

- Hydrofugation : la technique de l'hydrofugation est utilisée pour augmenter les propriétés lipophiles de laine par l'adsorption de petites quantités d'un agent de surface cationique, ce qui facilite par la suite le dépôt du latex caoutchouc sur le tissu.
- Les tensioactifs sont aussi utilisés comme agents moussants dans les pâtes dentifrices. Ils rentrent dans la préparation des crèmes pour la peau et les cheveux, ainsi que pour les produits de beauté.
- Dans l'industrie pétrolière, ces produits sont utilisés comme dispersant dans les liquides de forage et surtout dans la récupération assistée des pétroles.
- En agriculture : agents émulsionnants et mouillant dans la lutte contre les nuisances.
- Dans l'industrie de l'alimentation : comme émulsionnants de margarine et de matières grasses [13].

I.2. LES PHENOMENES DE SURFACE :

I.2.1. Introduction :

Les phénomènes d'interfaces se rencontrent dans divers domaines de la chimie ou de la physico-chimie : catalyse, électrochimie, échanges d'ions etc..., on les rencontre aussi dans de nombreux domaines de l'industrie pétrolière [14].

La dénomination du « phénomène de surface ou d'interface » est généralement utilisée pour désigner les phénomènes physiques qui apparaissent à la surface limite d'un fluide au contact d'un solide, ou d'un autre fluide.

I.2.2. Tension superficielle :

Si on considère un liquide quelconque, les molécules à l'intérieur du liquide subissent une attraction égale de la part des autres molécules qui l'entourent dans toutes les directions, tandis que, dans les cas des molécules situées à la surface, elles sont attirées vers l'intérieur. Il existe des forces autres de la gravité qui s'exercent sur le liquide. Ces forces ont été étudiées en générale sous le nom de « tension de surface » ou « énergie de surface libre ». La tension superficielle « γ s » d'un liquide est définie en thermodynamique comme étant le travail réversible nécessaire, par unité d'aire pour augmenter à température et pression constantes, l'aire de la surface du liquide considérée.

Cette quantité est la dérivé partielle de l'énergie libre de Gibbs par rapport à l'aire de surface

$$\gamma = (\partial G / \partial A)_{T,P}$$

Une tension superficielle est souvent exprimée en dynes / cm ou ergs / cm.

I.2.3. Tension interfaciale :

On considère qu'il existe comme pour le système liquide-air une tension similaire à la tension superficielle à l'interface du système liquide-liquide. Cette tension appelée rompre la surface entre deux liquides immiscibles [13]. Dans le domaine de la chimie de surface, l'étude de la tension interfaciale revêt une très grande importance, car tout corps interagit avec le milieu ambiant à travers la surface qui le délimite.

I.2.4. Origine des phénomènes de surface :

Les phénomènes de surface prennent leur origine dans les interactions moléculaires.

A l'intérieur d'un liquide, chaque molécule est soumise à l'attraction de toutes les molécules environnantes : elle les maintient à distance grâce à l'agitation thermique et au total les actions ont un effet statistique nul dans toutes les directions.

Au contraire les molécules en surface sont soumises à une action asymétrique. Elles sont plus attirées vers l'intérieur du liquide que vers l'extérieur. Il en résulte pour la surface du liquide une tendance à ce restreindre.

I.2.5. Solubilisation :

C'est l'aptitude des solutions aqueuse de composés tensioactifs à agir comme solvant des corps organiques qui ont peu ou pas de solubilité dans l'eau. Le phénomène de la solubilisation est dû à la formation de micelle c'est-à-dire d'agrégats de molécules dont les parties polaires sont orientées vers l'extérieur, les non polaires vers l'intérieur [15]. A faible concentration, les molécules de soluté sont individualisées à partir d'une certaine concentration dite « concentration micellaire critique » (CMC) dont la valeur dépend de l'agent tensioactif, apparaît l'état micellaire. Il est suggestif que la solubilisation ait lieu seulement au-dessous de cette CMC ; le composé solubilisé et dissout par les micelles [16].

La solubilité des tensioactifs dans l'eau ou dans les hydrocarbures varie en fonction de l'importance relative de leurs parties hydrophobe et hydrophile (HLB).

La capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles, les tensioactifs non ioniques conduisant à des micelles de grande taille (nombre d'agrégation très important de la centaine ou millier).

I.2.6. Emulsification :

C'est un système hétérogène qui consiste en une dispersion d'un liquide dans un autre liquide sous forme de fines gouttelettes constituent la phase interne ou dispersée, alors que la phase principale est connue sous le nom d'externe ou continue [17].

Du point de vue pratique, les émulsions sont instables, mais l'addition d'une substance tensioactive à la solution peut modifier considérablement les conditions de stabilité en agissant sur la charge des particules, il en résulte que les forces répulsives décroissent, d'où la diminution de la tension interfaciale [18, 19]. Par ailleurs, l'émulsification intervient dans le processus de formation d'une émulsion obtenue par dispersion d'une solution aqueuse de tensioactif dans un liquide non miscible (huile).

I.3. LES MICROEMULSIONS:

I.3.1.Introduction :

Les microémulsions sont des dispersions de gouttelettes liquides microscopiques dans un autre liquide, contrairement aux simples émulsions dont les gouttelettes sont plus grosses, aux applications pratiques multiples : on en fait des détergents, des cires liquides, des peintures, du sang artificiel, récupération du pétrole.

Aujourd'hui, les microémulsions commencent à envahir notre vie courante non seulement comme détergents mais aussi comme cosmétiques, ou comme lubrifiants dans l'industrie chimique ou alimentaire etc...

Rappelons brièvement un peu l'histoire de la microémulsion. Georges Rodawald breveta puis commercialisa la première microémulsion, il s'agissait d'une dispersion de cire de Carnouba dans l'eau obtenue grâce à un mélange de tensioactifs dans l'oléate de potassium. Cet ancêtre des cires liquides s'étale uniformément sur le sol sous forme d'un film qui devient brillant. De telles performances rendaient le produit plus intéressant que les cires solides avec lesquelles il est nécessaire de frotter pour obtenir un brillant comparable [20].

Le terme microémulsion a été introduit pour la première fois par Léon Prince et Jack Schulman [7]. Certaines émulsions stabilisées par des savons se transforment en système H/E et E/H transparent, lorsqu'elles sont titrées à l'aide d'un alcool gras.

Schulman a appelé ces systèmes, des microémulsions pour les identifier et les distinguer des solutions micellaires.

I.3.2.définition :

Les microémulsions sont des systèmes thermodynamiquement stables, transparents isotropes et peu visqueux [21]. La vraie propriété de la microémulsion est sa tension interfaciale ultrabasse, elle est de l'ordre 10^{-3} à 10^{-4} mN/m [22].

Une propriété remarquable des phases microémulsions est leur possibilité de solubiliser de l'eau et de l'huile dans très larges proportions [23].

I.3.3.Caractérisation des microémulsions :

La caractérisation des microémulsions est basée sur leurs propriétés physiques. Elles doivent répondre à des exigences bien précises à savoir : la transparence, l'isotropie, la fluidité et le comportement de phase newtonien.

Ces caractéristiques peuvent être mises en évidence par examen microscopique en lumière polarisée et par une étude rhéologique faisant appel à un rhéomètre ou encore à un viscosimètre à disque mobile tournant. La caractéristique la plus difficile à mettre en évidence est la taille des micelles [24].

I.3.4. Types des microémulsions:

On peut avoir deux types de microémulsion :

- ✓ Microémulsion directe, solubilisation huile dans l'eau (H/E), dans ce cas l'huile est la phase discontinue alors que l'eau est la phase continue (figure I.12.a).
- ✓ Microémulsion inverse, solubilisation eau dans l'huile (E/H), et dans ce cas la phase discontinue est l'eau (figure I.12.b).

On reconnaît une microémulsion directe d'une microémulsion inverse par la mesure de la conductivité, ce dernier est mille fois plus grand que dans le cas d'une microémulsion (H/E).



Figure I.12. Types de microémulsion [25].

I.3.5. Structure et formation d'une microémulsion :

Quand un tensioactif est dissout dans l'eau, il tend à s'adsorber à l'interface air-eau. Dans certaines conditions physico-chimiques, les molécules tensioactives forment des agrégats appelés micelles. Cette concentration caractéristique est donnée sous le nom de concentration micellaire critique (CMC).

En général, les micelles sont des agrégats sphériques de molécule tensioactive contenant 20 à 100 molécules par micelle. La formation des micelles dans une solution aqueuse crée un environnement local non polaire. En augmentant la concentration du surfactant et en ajustant les conditions physico-chimiques. Les micelles sphériques deviennent cylindriques ; si la concentration du tensioactif est augmenté encore, elles deviennent alors sous forme de blocs hexagonaux, puis sous forme de micelles lamellaires jusqu'à ce qu'elles aboutissent à une émulsion d'eau dans l'huile à la microémulsion [26].

I.3.6. Stabilité des microémulsions :

Plusieurs paramètres jouent sur la stabilité des microémulsions on site :

I.3.6.1. Influence de la concentration en tensioactif :

Pour des solutions diluées et au voisinage de la CMC les micelles ont des formes sensiblement sphériques, et la dispersité est faible. Lorsque la concentration en TA augmente, la taille des micelles croît, car l'énergie diminue avec la courbure des agrégats [50-51]. Pour des concentrations nettement supérieures à la CMC les micelles doivent être quasi-sphériques et des agrégats cylindriques peuvent se former.

I.3.6.2. Influence de la température :

La température influence le comportement des microémulsions, l'élévation de la température tend à diminuer la tension interfaciale, donc à favoriser la dispersion du fait de l'augmentation de l'énergie cinétique des molécules. La solubilité des agents tensioactifs dans l'eau augmente lentement avec la température, mais à partir de la température de Kraft, cette solubilité augmente rapidement du fait de l'arrangement des molécules en micelles [53].

La température influe sur le domaine d'existence de la microémulsion selon le type de tensioactif utilisé.

S'il s'agit d'un tensioactif ionique, la stabilité de la microémulsion est bonne dans un large domaine de température, et de concentration.

Par contre s'il s'agit d'un tensioactif non ionique, il faut prendre en considération le point de trouble, et la température d'inversion de phase qui modifie l'allure des diagrammes ternaires et le domaine d'existences des microémulsions [54].

I.3.6.3. Influence de la salinité :

Le principal intérêt des microémulsions est d'associer deux milieux de polarité très différents ; il a été établi que les sels et le cotensioactif jouait un rôle similaire.

Une augmentation du domaine d'existence des microémulsions est observée avec un faible ajout de sel (diminution des interactions entre les particules) puis lorsque la proportion de sel devient trop importante, les molécules de tensioactif deviennent moins ionisées et les forces électrostatiques deviennent faibles ; le domaine d'existence de microémulsions diminue [55].

I.3.7. Les différents types de microémulsion selon WINSOR :

Les microémulsions peuvent exister en équilibre avec un excès d'huile ou d'eau ou les deux à la fois. Ces équilibres ont été défini par WINSOR en type I, II, III respectivement, ces types sont représentée par le diagramme pseudoternaire est illustrés dans la figure II.9 et le tableau I.2 qui décrivent les systèmes de WINSOR observés.

Tableau I .2- Description des phases WINSOR

Classification	Définition
WINSOR I	Deux phases (huile dans l'eau) Microémulsion contenant la plus grande partie du tensioactif et du co-tensioactif, en équilibre avec l'huile.
WINSOR II	Deux phases (eau dans l'huile) Microémulsion contenant la plus grande parties des constituants, en équilibre avec l'eau.
WINSOR III	Trois phases Microémulsion eau dans l'huile interposée entre une phase huileuse et une phase aqueuse.
WINSOR IV	Une phase Microémulsion eau dans l'huile ou l'huile dans l'eau suivant le cas.

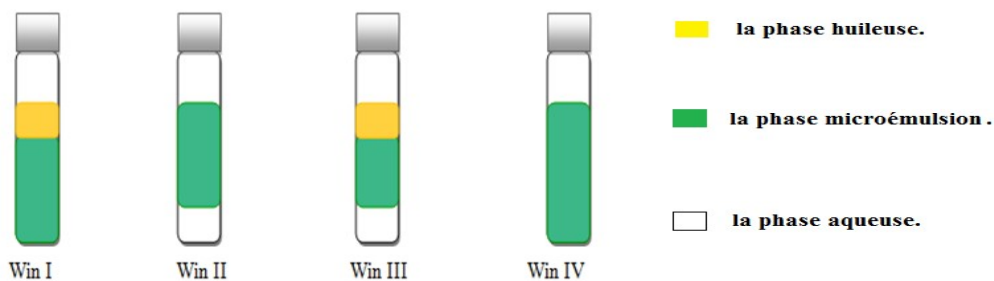


Figure I.13. Représentation des différents Winsor selon l'équilibre entre les phases.

I.3.8. Rôle du cotensioactif dans la formulation de microémulsion:

Le cotensioactif est une molécule non ionique à courte chaîne hydrocarbonée (C_4 à C_6) associée à un tensioactif ionique. Il peut être un alcool, une amine ou un acide [28]. Il doit être un peu soluble dans l'huile, très peu soluble dans l'eau et ne doit dissoudre qu'une très faible proportion de tensioactif.

L'étude du partage du COTA dans les trois phases : eau, huile, et interface, laisse apparaître que 30 à 50% de COTA sont présents dans l'interface.

Les meilleures microémulsions sont obtenues lorsque la longueur de chaîne du tensioactif est égale à la somme des longueurs de chaîne de l'huile et de COTA.

Le cotensioactif joue trois rôles :

- Il permet d'obtenir des tensions interfaciales très basses, donc augmenter la solubilité de l'huile.
- Les deux groupements hydrophile et hydrophobe du tensioactif occupent rarement le même volume dans la phase organique et dans la phase aqueuse. L'addition du cotensioactif permet de modifier le rapport de volume de ces groupements et d'obtenir ainsi des micelles plus petites qu'en l'absence du cotensioactif (le cas d'une émulsion).
- La micelle d'une microémulsion a un rayon de l'ordre de 100Å , cent fois plus petite que celui des gouttelettes d'une émulsion. Il améliore la fluidité du film interfaciale formé par le tensioactif, contribuant ainsi au caractère dynamique des micelles, celle-ci s'ouvrent et se ferment en permanence avec une durée de vie de l'ordre de 10^{-6} secondes [29].

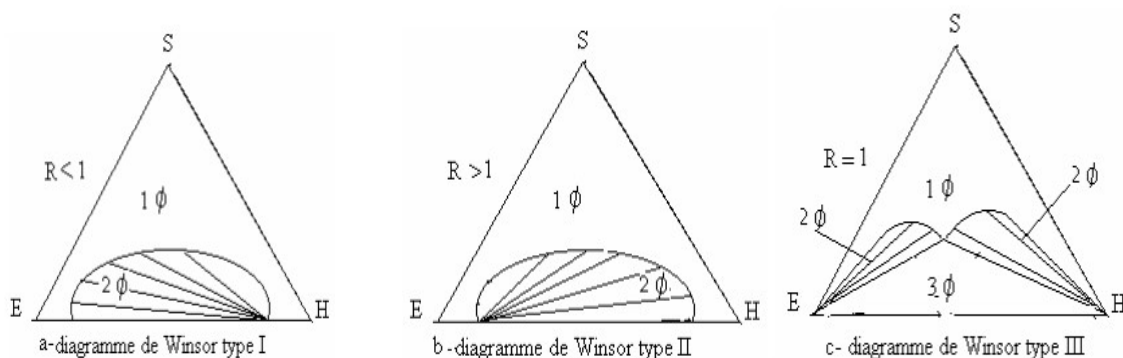


Figure I-14. Les trois types de diagrammes de Winsor observés suivant la valeur du rapport R .

I.3.9. Application des microémulsions :

Les premières microémulsions ont été brevetées pour les produits d'entretien dans les années trente ; elles furent ensuite appliquée aux huiles de coupe et, plus récemment, à l'extraction assistée du pétrole. La technique de la récupération (l'extraction) assistée du pétrole nécessite l'emploi d'un système polyphasique ou l'en cherche à obtenir des tensions interfaciales les plus faibles [30].

Les derniers développements concernent l'amélioration de la vitesse des réactions chimiques en milieu hétérogène et aussi l'augmentation des rendements. C'est le cas de l'estérification, l'inter estérification et de l'alkoolyse avec les polyols, de même qu'avec les mono-alcools [31].

Les microémulsions envahissent aujourd'hui de nombreuses industries : détergence, produits cosmétiques, industrie alimentaire, industrie chimique, biochimique, sang artificiel, etc. ...

Elles sont utilisées aussi dans le domaine pharmaceutique concernant le conditionnement de certains médicaments dans des microémulsions contre l'effet de pH et la température [32]. Par exemple ; aujourd'hui des recherches sont effectuées sur les microémulsions dont les gouttelettes pourraient constituer autant de petites « capsules » microscopiques pour faciliter l'assimilation des médicaments. Les microémulsions ont également des applications dans la préparation des gains solides, catalyseurs métalliques, colloïdes magnétiques, micro latex, polymérisation en milieu dispersée.

Les applications des microémulsions n'ont pas fini de se diversifier et présentent un grand intérêt industriel.

Le pétrole brut et le gaz naturel se sont formés au cours de millions d'années par décomposition de végétaux et d'organismes marins, comprimés sous le poids des sédiments. Comme ils sont plus légers que l'eau, ils ont migré pour combler les vides existant dans ces formations sous-jacentes. Ce mouvement vers le haut s'est arrêté lorsqu'ils ont atteint des couches denses imperméables ou des roches non poreuses (Kraus, 1991). Le pétrole brut est présent, en général, dans des formations géologiques particulières, telles que les anticlinaux, les pièges de faille et les dômes de sel, que l'on trouve sous divers types de terrains et dans des climats très divers. En pratique, le lieu d'accumulation appelé "piège" constitue une nouvelle couche imperméable formant le plus souvent une espèce au-dessus de la roche poreuse dans laquelle le pétrole circule. La roche qui contient le pétrole s'appelle un réservoir (Jancovici, 2003). En s'accumulant en profondeur dans les terrains poreux et fissurés, les hydrocarbures forment ce qui est appelé des gisements.

II.1. PRODUCTION DU PETROLE

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

II.1.1. L'exploration

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

La méthode sismologique consiste à envoyer dans le sol des vibrations sous forme de minuscules tremblements de terre. Les ondes sismiques réfractées et réfléchies sont enregistrées par des géophones, appareils de mesure ultrasensibles. Des ordinateurs performants traitent les données et fournissent une image tridimensionnelle [33] du sous-sol géologique.

II.1.2. Le forage

La plupart des puits sont forés verticalement au moyen d'un trépan suspendu à un train de tiges de forage. La tige qui se trouve au niveau du sol est mue par la table de rotation qui met en mouvement le trépan. A une certaine profondeur, on met en place les tubes de cuvelage pour stabiliser le forage. La pression du puits pourrait faire jaillir le pétrole et le gaz à la surface (blow-out). C'est pourquoi, on équipe le forage d'un bloc d'obturation du puits (BOP), comme dispositif de sécurité indépendant [33].

Un liquide de curage injecté dans le train de tiges ressort par les orifices du trépan et remonte à la surface en entraînant les débris rocheux. Ces derniers donnent des indications sur la nature des roches traversées. Ce liquide refroidit et lubrifie en même temps l'outil de forage et, par la pression qu'il exerce, prévient les infiltrations d'eau et les fuites de pétrole. Le liquide de curage remonté à la surface est alors débarrassé des déblais qu'il contient, puis réinjecté dans le train de tiges.

II.1.3. La récupération du pétrole

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

II.1.3.1. Récupération primaire :

En générale, la pression à l'intérieur des réservoirs géologiques suffit à pousser les hydrocarbures vers la surface à travers le puits de production. La production naturelle des puits par décompression naturelle est d'environ 10% [34] du contenu. Dans les meilleures conditions d'exploitation, 25% des hydrocarbures au maximum peuvent être ainsi extraits, car la pression diminue peu à peu jusqu'à devenir insuffisante. C'est pourquoi, très vite apparue la nécessité d'injecter dans ces gisement de l'énergie afin d'avoir une meilleure récupération.

II.1.3.2. Récupération secondaire :

Les procédés secondaires consistent en l'injection dans un puits du gaz ou de l'eau afin de pousser le pétrole et de récupérer la fraction qui n'a pas été produite par les procédés de récupération primaire. L'existence des forces capillaires importantes qui piègent l'huile dans les pores de la roche-réservoir et le mauvais balayage de cette dernière (l'eau étant plus mobile que l'huile), font que ces méthodes présentent des rendements de récupération faible 25 à 40% au maximum (peu d'huile sera mobilisée) [34].

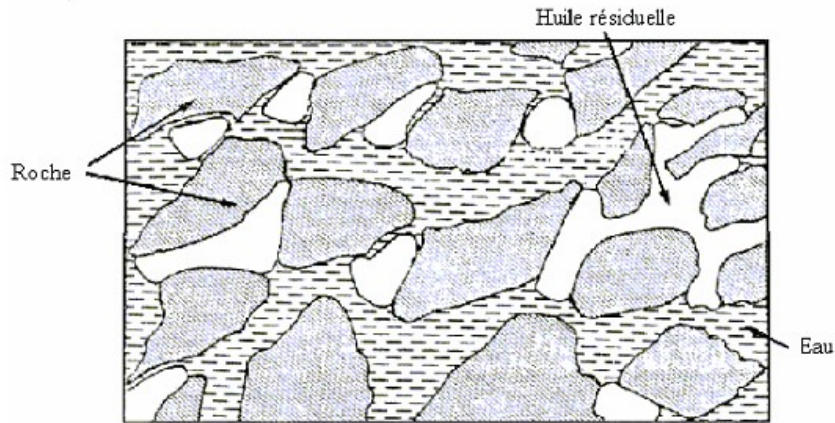


Figure II.1 : Gouttes d'huile piégées derrière le front d'eau [35]

II.1.3.3. Récupération tertiaire :

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

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

La récupération avec l'injection dite classique ou secondaire est imparfaite pour deux raisons techniques [34]:

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

Les cas typiques d'application de la récupération assistée tertiaire sont les suivants :

- Gisements à énergie naturelle faible,
- Gisement d'huile peu perméable ou de grande dimension,
- Hétérogénéités : distribution spatiale défavorable des entrées naturelles d'eau ou de gaz conduisant à un retard du balayage dans certaines régions du gisement,
- Gisement de gaz condensas,
- Médiocrité de la récupération assistée secondaire.

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

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

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

II.2. DIFFERENTES METHODES DE LA RECUPERATION ASSISTEE:

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

II.2.1. La méthode thermique :

Elle consiste à récupérer le pétrole résiduel en injectant de l'eau ou bien un courant de gaz à haute température, cette méthode a pour but de réduire la viscosité du pétrole et de faciliter ainsi son écoulement vers la surface, elle permet un très bon balayage du réservoir, elle est utilisée pour les coupes de pétrole, cependant elle est moins avantageuse pour récupérer les coupes pétrolières légères [36].

II.2.2. La méthode par gaz :

Particulièrement par le dioxyde de carbone, elle permet d'atteindre un rendement de récupération significatif. La méthode par gaz appelée aussi la méthode par solvant ou bien le processus de miscibilité est utilisé surtout pour les réservoirs à faible perméabilité, pression élevée et pour les coupes pétrolières légères, cependant cette méthode n'est pas attractive si le réservoir est à une faible pression et qu'il est difficile de trouver un supplément de gaz [37].

II.2.3. la méthode miscible :

On améliore la récupération en huile, par injection d'un fluide miscible avec cette huile. Les forces interfaciales étant supprimées, il n'y a plus de saturation en huile résiduelle et l'efficacité de déplacement tendra vers les 100%, d'où une amélioration de la récupération de 30 à 40% pour des gaz injectés miscibles avec l'huile en place.

II.2.4. la méthode chimique:

La méthode chimique est considérée comme étant la plus prometteuse pour les années à venir cette méthode consiste à ajouter des produits chimiques dans l'eau injectée (ou plus rarement du gaz sous forme de mousses), ces derniers sont appelés systèmes micellaires qui ils sont injectés soit:

- Sous forme de solution aqueuse contenant des quantités variables de tensioactif et éventuellement d'autres additifs tels que : un cotensioactif, un électrolyte, un polymère destinée à ajuster les propriétés rhéologiques du système [38],
- Sous forme de mélange en proportion variable d'eau, tensioactif, d'électrolyte, d'hydrocarbure et de cotensioactif formant ainsi ce qu'on appelle un bouchon de microémulsion [39].:

L'injection d'un système micellaire permet de :

- réduire la tension interfaciale entre la saumure et le pétrole à des valeurs de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} mN/mce qui provoque la libération des gouttelettes d'huile piégées dans les pores de la roche réservoir sous l'effet des forces capillaires
- augmenter la mouillabilité.
- former des microémulsions.
- contrôler la mobilité [40]

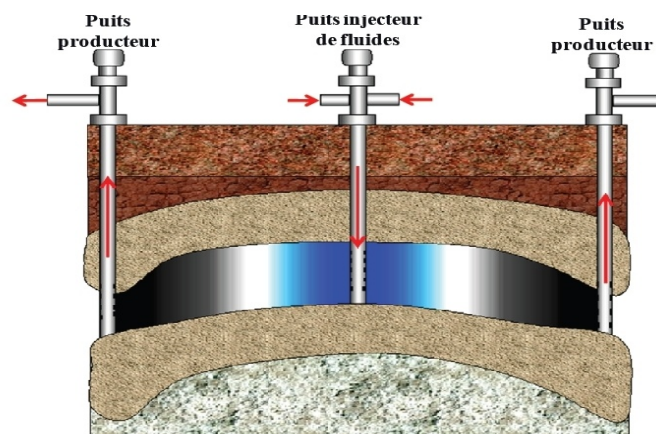


Figure II.2 : représentation schématique de l'injection d'eau dans le réservoir d'hydrocarbure

II.3. LES CONCEPTS DU PROCESSUS DE RECUPERATION PAR LA METHODE CHIMIQUE :

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

II.3.1. Drainage du pétrole (loi de Darcy) :

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

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

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

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

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

Fluides	gaz	Eau	pétrole	Pétrole (lourd)
η (MPa.s)	0.015-0.03	0.3-0.7	0.2-80	100

Elle dépend de la composition du fluide et de la température de la roche et donc de sa profondeur.

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

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

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

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

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

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

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

h : représente la longueur du forage traversant la roche. Elle est de l'ordre de plusieurs mètres pour un puits vertical. P_s est la pression des fluides dans la roche lorsque le puits est fermé. P_F est la pression dans le puits au niveau de la roche (condition de fond F). R est le diamètre de l'aire drainée autour du puits. On définit l'index de productivité du puits IP comme $D_F / \Delta P$. La pression de fond peut être suffisante pour que le pétrole jaillisse en surface. Il est alors nécessaire de réduire le débit. Sinon un système d'aspiration ou de refoulement est installé

dans le puits (pompes ou injection de gaz). Progressivement D_F va diminuer soit par perte de pression soit par réduction de l'aire drainée.

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

Cependant leur coefficient de compression est au moins aussi faible que celui de l'huile (si on excepte des roches de craie dont l'effondrement peut provoquer une subsidence de plusieurs mètres en surface). La présence de gaz libre au-dessus ou d'eau dans un aquifère peut permettre une meilleure récupération s'ils représentent un volume important et sont mobiles, en particulier pour l'eau dont le coefficient de compression est faible. Cet apport au drainage peut être augmenté par injection d'un des deux fluides ou des deux [41].

II.3.2. La tension interfaciale (IFT) :

La tension interfaciale (IFT) est une force par unité de longueur parallèle à l'interface, c'est à dire, perpendiculaire à la densité locale ou dans un gradient de concentration [42]. Elle est également définie comme étant l'énergie libre en excès par unité de surface dans l'approche thermodynamique. Les deux définitions, de l'énergie par unité de surface et de la force par unité de longueur, sont des dimensions équivalentes. L'explication qualitative de la tension interfaciale est liée au stress anisotrope de traction dans la région interfaciale. La tension interfaciale peut être changée par la température, la salinité, etc. les surfactant peuvent produire des baisses significatives de la tension interfaciale.

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

$$P_A - P_B = -2H \sigma \dots\dots\dots (II.4)$$

Avec P_A et P_B la pression dans les deux phases,

$2H$: la courbure moyenne de l'IFT

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

II.3.3 La mouillabilité :

La mouillabilité dans le cas d'une roche réservoir est définie comme étant la préférence d'un liquide à s'étaler ou à adhérer à une surface solide en présence d'autres fluides non miscibles [43]. La mouillabilité du système pétrole brut-saumure-roche peut avoir un impact significatif sur le débit lors de la récupération du pétrole, et sur le volume et la distribution de l'huile résiduelle dans la roche [44]. La Mouillabilité dépend de la composition minérale de la roche réservoir, les propriétés physique et chimique de l'huile et de l'eau, la saturation en eau initiale, ainsi que la température. Elle peut être quantifiée en mesurant l'angle de contact de l'huile et l'eau sur la surface de la roche minérale ou en mesurant les caractéristiques des bouchons de base soit d'une imbibition Amott ou un test USBM. Les tests d'angle de contact de mouillabilité sont largement utilisés. La figure II.2 illustre la répartition de la force pour les essais angle de contact. L'angle de contact d'équilibre est défini par l'équation II.5.

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

- Avec : Θ : angle de contact a l'équilibre
- σ_{ow} : la IFT entre l'huile et la saumure
- σ_{os} : la IFT entre l'huile et le substrat
- σ_{ws} : la IFT entre la saumure et le substrat

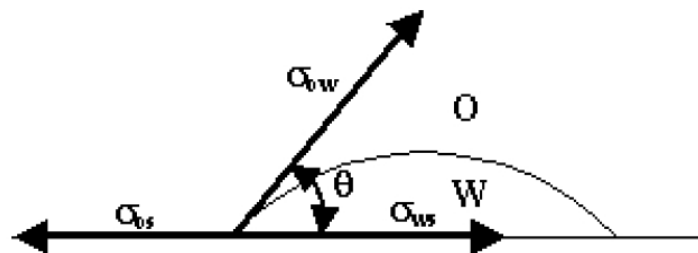


Figure II.3 : représentation de la répartition des forces pour l'essai d'angle de contact

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

Les réservoirs pétroliers sont généralement de mouillabilité intermédiaire [45].

II.3.4. La capillarité

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

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

$$P_c = 2\sigma \cos\theta / R \dots \dots \dots (II.7)$$

Avec : P_c : pression capillaire,

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

P_w : pression dans la phase mouillée,

σ : tension interfaciale entre les deux fluides,

θ : angle de contact mesuré dans la phase mouillé,

R : rayon du tube,

II.3.5. Inondation et imbibitions

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

L'Imbibition est un processus de flux de fluide qui permet l'augmentation de saturation de la phase de mouillage et la baisses de saturation de la phase de non-mouillage. Il est également défini comme le processus d'augmentation de la saturation en phase de mouillage dans un milieu poreux. L'imbibition spontanée correspond à une imbibition sans pression extérieure qui permet la pénétration de l'eau dans les pores de la roche. Durant le processus de l'inondation dans les réservoirs humides, l'eau est spontanément adsorbée dans les pores de la roche-réservoir permettant ainsi le déplacement de l'huile [45].

Pour plusieurs domaines de l'industrie en utilise des microémulsions, elles sont destinées entre autre dans le domaine pétrolier et plus exactement dans la récupération tertiaire du pétrole.

Lors de la récupération tertiaire du pétrole (RAP) on a recours à l'utilisation de microémulsion afin de faire baissé la tension interfaciale (eau-huile). Ces microémulsions sont aussi fluide que l'eau d'où les fortes pertes lors de l'injection.

L'objectif de notre travail est la formulation des microémulsions dans le but d'augmenter la récupération du pétrole et optimisé les paramètres de formulation. Il est également important de préparer des microémulsions avec de faibles concentrations d'agent tensioactif permettant de donner le maximum de solubilisation de l'huile (point de vue économique). Un système bien déterminé doit être recherché, les microémulsions type Winsor III. L'optimisation passe obligatoirement par l'étude de l'effet du sel sur le déplacement du Winsor.

III.1. MATERIELS ET METHODES:

III.1.1. Produits utilisés :

La formulation de ces microémulsions sont à base

- D'un tensioactif (SDBS)
- Une huile (décane)
- Un cotensioactif (butanol)
- Une phase aqueuse (eau+NACL)

• Le Dodécyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) :

Le dodécyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) est un tensioactif anionique, sa formule brute est $C_{18}H_{29}SO_3Na$, dont la chaîne hydrocarbonée possède une chaîne linière de 12 carbones et un cycle benzénique. Il est utilisé sous forme de poudre de couleur jaunâtre fournie par l'entreprise RECTAPURTM pur à 98%.

La structure chimique du dodécyl benzène sulfonate de sodium est schématisée sur la Figure.III.1, certaines propriétés physiques sont présentées sur le Tableau.III.1.

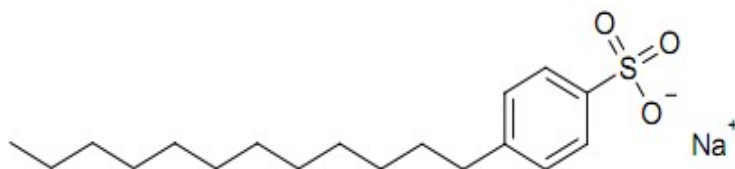


Figure.III.1.Structure chimique de SDBS.

Tableau.III.1.Caractéristiques physiques du SDBS, d'après de [46].

Masse molaire	348,48 g.mol ⁻¹
CMC à 25°C	~1.80.10 ⁻³ mol.l ⁻¹ (0,067 g/l)
Température de Krafft dans l'eau	40-65°C

Toutefois, la température de Krafft bien plus élevée que la température à laquelle les analyses sont couramment réalisées (entre 20 et 30°C typiquement) représente un inconvénient, car le tensioactif y est sous forme cristalline.

- **Le butanol**

Le Butanol est le nom de plusieurs alcools isomères de formule brute C₄H₁₀O le butanol-1, utilisé comme solvant et le butanol-2, intermédiaire industriel entre les butènes et la butanone.

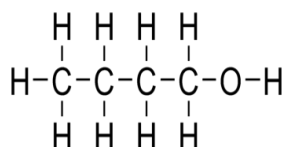


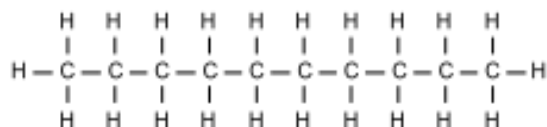
Figure.III.2.Structure chimique de butanol-1

Tableau III.2 Caractéristiques physiques du butanol-1

Densité	810,00 kg/m ³
Point de fusion	-90 °C
Classification	Alcool
Masse moléculaire	74,1

- **Le décane**

Le décane est un hydrocarbure saturé de la famille des alcanes de formule brute C₁₀H₂₂ qui possède 75 isomères.

**Figure.III.3** .Structure chimique de décane**Tableau III.3** Caractéristiques physiques du décane

Formule	C ₁₀ H ₂₂
Point d'ébullition	174,1 °C
Densité	730,00 kg/m ³
Masse molaire	142,29 g/mol

- ✓ **Le grès**

Les grès sont des roches sédimentaires détritiques provenant de la consolidation d'un sable, généralement quartzeux, par un ciment naturel. Les éléments des grès appartiennent à la classe granulométrique des arénites (de 2 mm à 0,05 mm), les caractéristique du grès sont données sur le tableau III.4.

Tableau III.4. Caractéristiques d'un grés

S_{BET} ($N_2/77K$)	12,3 g/m ²
Taille des particules (μm)	80< Φ <125
Humidité	0,8%
Densité	1,8

III.1.2. Méthodes :✓ **Préparation des solutions :**

Dans un premier temps les solutions ont été préparées dans des bicher de 100 ml ; différentes masse de tensioactif ont été pesées et complété avec l'eau distillé (de la saumure) coloré par un colorant hydrosoluble jusqu'à 100% et sont met en agitation magnétique jusqu'à la dissolution total de TA.

✓ **formulation et caractérisions des microémulsions :**

La préparation se fait en deux étapes :

La première consiste à préparer la phase aqueuse : la saumure a été préparée avec du NaCl a déférentes concentration (0, 0.5, 1, 1.5, 2), cette saumure a servit à préparer des solutions tensioactifs à différents concentrations de 2 à 6%. La formulation de microémulsions avec des tensioactifs anioniques ne peut pas être faite qu'en présence d'alcool, pour notre travail le butanol a été utilisé.

Les deuxièmes étapes consistées à préparer des mélanges en poids de la phase aqueuse et de la phase organique dans des tubes à essai

le rapport WOR (rapport entre la phase aqueuse et la phase organique) laissez fixé à 3/4 .on fait varier le rapport entre le tensioactif et l'alcool ; c'est-à-dire : TA/COTA=1/4, 1/3, 1/2, 1.

La microémulsion a été obtenue par balancement de ces derniers. Les observations ont été effectuées après avoir laissé chaque système s'équilibrer à température constante ($T=60^{\circ}C$) durant 48 heures.

Le type de comportement de phase d'après Winsor peut être facilement déterminé en colorant la phase aqueuse en bleu à l'aide d'un colorant hydrosoluble et la phase huileuse en jaune à l'aide d'un colorant liposoluble ; ainsi la microémulsion obtenue se colore en vert voir Figure III.6.

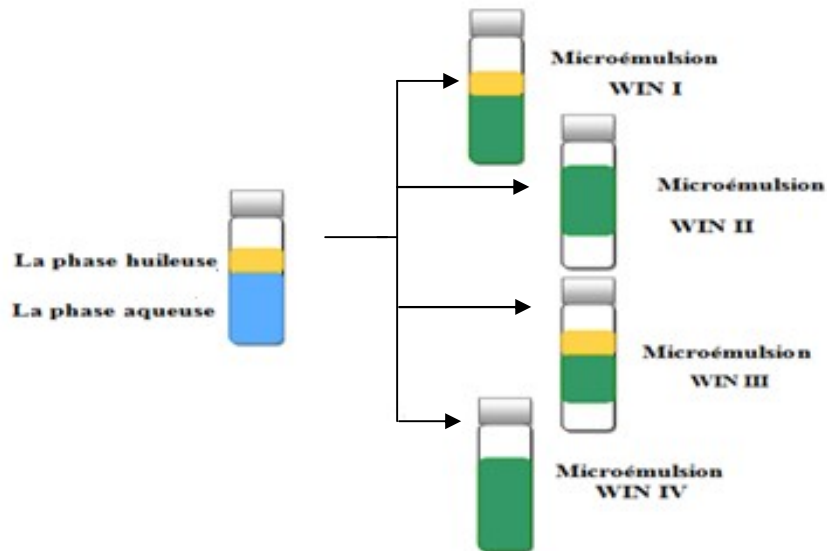


Figure III.6. Représentation des différents types de Winsor.

III.2. Etude de l'Effet de l'Injection d'un Bouchon de Microémulsion sur la Récupération du Pétrole:

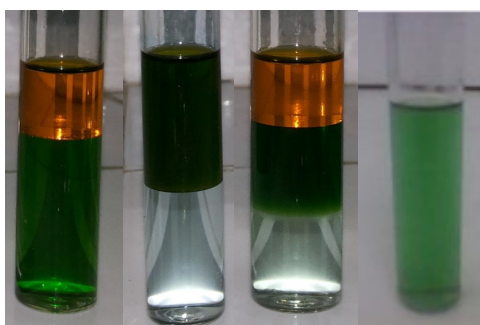
III.2. 1. Optimisation des paramètres de formulation :

Dans le but d'optimiser les concentrations des différents constituants pour définir une microémulsion de qualité, nous avons sélectionné les concentrations qui donnent des propriétés émulsifiantes huile dans l'eau les plus intéressantes

➤ III.2.1.1. Détermination du déplacement du type de Winsor dans un diagramme de phase en absence de sel:

En fonction de leurs formulations, les systèmes eau/huile/tensioactif/cotensioactif présentent une ou plusieurs phases : soit une microémulsion seule (Winsor IV), soit une microémulsion en équilibre ; avec une phase huileuse (Winsor I) ou avec une phase aqueuse (Winsor II), ou à la fois avec une phase huileuse et une phase aqueuse (Winsor III).

Durant notre travail et afin d'identifier la microémulsion, la phase aqueuse a été coloré avec un colorant hydrophobe bleu et la phase huileuse coloré avec un colorant hydrophile jaune, lorsque une des phases se trouve dans l'autre (le mélange) une coloration verte se forme comme présenté par la Figure III.7.



Win I Win II Win III Win IV

Figure III.7. Comportements d'une microémulsion type saumure/SDBS/butanol-1/ décane.

Les formulations effectuées à 60°C aux conditions précédemment citées pour les systèmes eau/SDBS/butanol-1/décane sont représentés par un diagramme de phase, le type de Winsor obtenus est en fonction des pourcentages en poids du TA/COTA, de la concentration en tensioactif. Sur la Figure III.8, il est a noté que pour tous les rapports TA/ COTA et ce quelque soit la concentration en tensioactif (4 à 6%) on été obtenu que le Winsor I.

Les microémulsions type Winsor rechercher n'ont pas pu être obtenue pour les rapports TA/COTA et les concentrations en tensioactif choisis.

III.2.1.2. Etude de l'effet du sel sur le déplacement du type de Winsor dans un diagramme :

Pour des concentrations en tensioactif (2 et 5%) et afin d'augmenter la miscibilité de l'huile, il est recommande de faire varié la salinité. En effet il a déjà été démontré que la variation de la tension superficielle et interfaciale sont lies à la présence de sel (tel que le NaCl) [47], ces dernières diminue lors que la concentration en sel augmente. Pour cela des microémulsions ont été préparées avec les systèmes, saumure/SBDS/butanol-1/décane on faisant varier la concentration en sel (NaCl) de 0.5 à 2%.

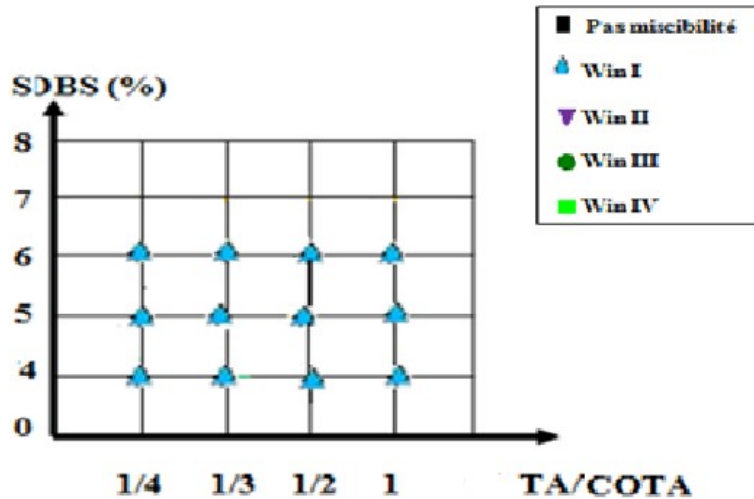


Figure III.8. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/butanol-1/décane, avec 0% de NaCl.

✓ **Optimisation des paramètres de formulation pour une concentration en sel de 0,5%.**

Le même balayage que les systèmes en absence de sel a été effectué, les résultats sont présentés sur la figure III.9 Il est à remarquer que les systèmes Win III n'ont pu être obtenue pour cette concentration en sel (NaCl=0,5%).

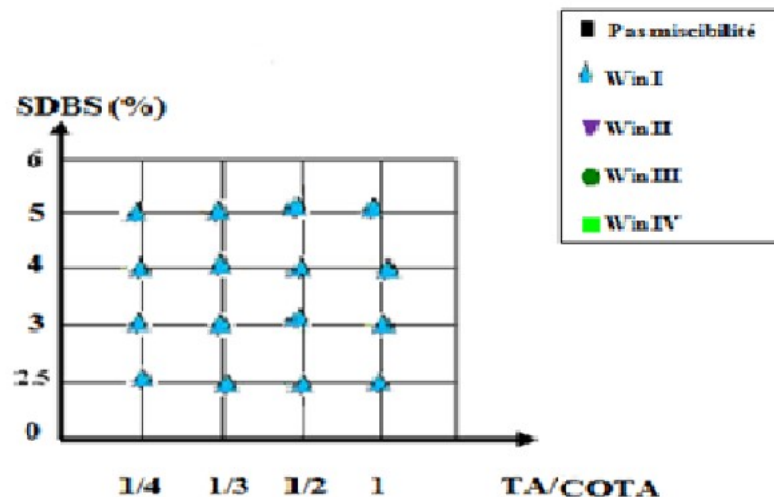


Figure III.9. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/butanol-1/ décane, avec 0,5% de NaCl.

✓ **Optimisation des paramètres de formulation pour une concentration en sel de 1%.**

Pour les concentration de sel (NaCl) de 1% (voir figure III.10) dans la phase aqueuse, tous les systèmes Winsor ont pu être obtenus, alors que les microémulsions type Winsor I ont pu être obtenus pour les rapport en TA/COTA de (1, 1/2) quelque soit la concentration en SDBS, les rapports en TA/COTA (1/3 et 1/4) ont données des microémulsions Win I que pour de faibles concentration de SDBS de 2% et 2,5% et 3% et 2% et 2,5% respectivement. Les systèmes Winsor II ont été obtenus pour le rapport de 1/4 et pour des concentrations en SDBS de 4 et 5%.

Il à été démontré que pour des applications de la microémulsion dans certains domaines tel que la récupération assistée du pétrole, le système type Winsor III présente le plus intérêt [48], ce dernier a été localisée pour une des concentration de (3, 4 et 5%) avec des rapports TA/COTA de (1/4, 1/3 et 1/3) respectivement.

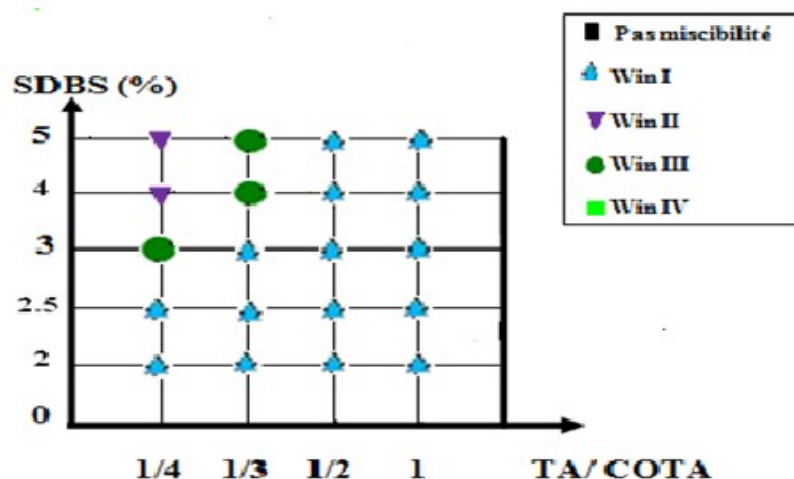


Figure III.10. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/butanol-1/ décane, avec 1% de NaCl.

✓ **Optimisation des paramètres de formulation pour une concentration en sel de 1,5%**

La figure III.11 permet de voir clairement que la variation du rapport TA/COTA à une concentration en sel de 1,5% fait déplacer le type de Winsor de Win I à Win II en passant par Win III pour deux rapport TA/COTA.

La zone des microémulsions de type WINSOR III augmente lors que la concentration augmente à 1,5%, on constate sur la figure III.11 que ces microémulsions type Winsor ont pu être obtenus pour une plus faible concentration en SDBS de 2,5% pour un rapport TA/COTA=1/4.

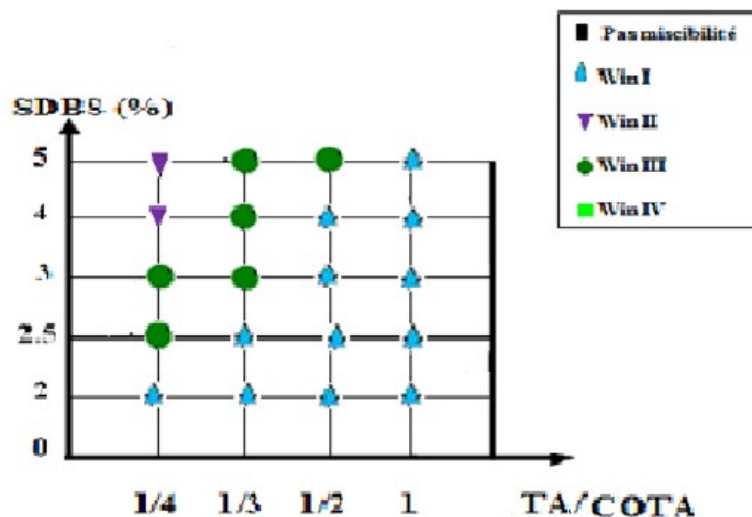


Figure III.11. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/butanol-1/ décane, avec 1,5% de NaCl.

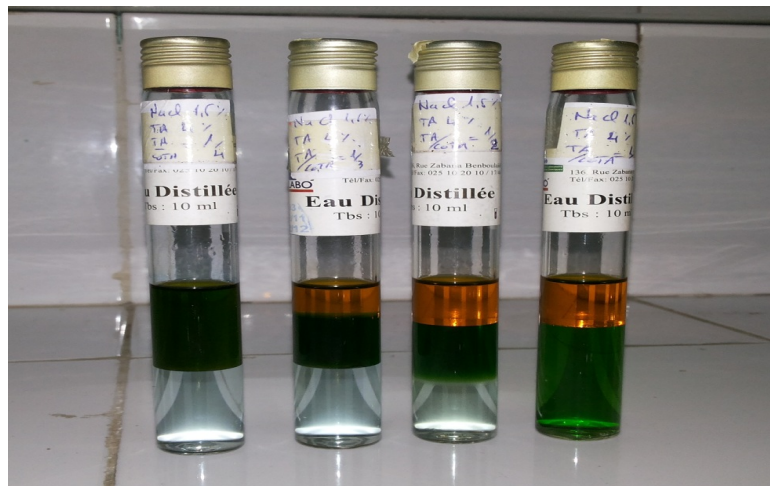


Figure III .12 : formulation des microémulsions pour un système de 1,5%NaCl ,4%TA

✓ **Optimisation des paramètres de formulation pour une concentration en sel de 2%.**

D'après les résultats présentés dans la figure, III.13 on remarque que pour une concentration encore plus élevée que précédemment (NaCl= 2%), les microémulsions de types Winsor III peuvent être obtenues pour des concentrations en SBDS de plus en faible.

Plus on augmente la salinité plus le taux d'émulsification augmente, cela est dû à l'influence des forces ioniques sur la structure. Il a été établi que les sels et le cotensioactif jouent un rôle similaire : ils diminuent les forces coulombiennes entre les têtes polaires du tensioactif.

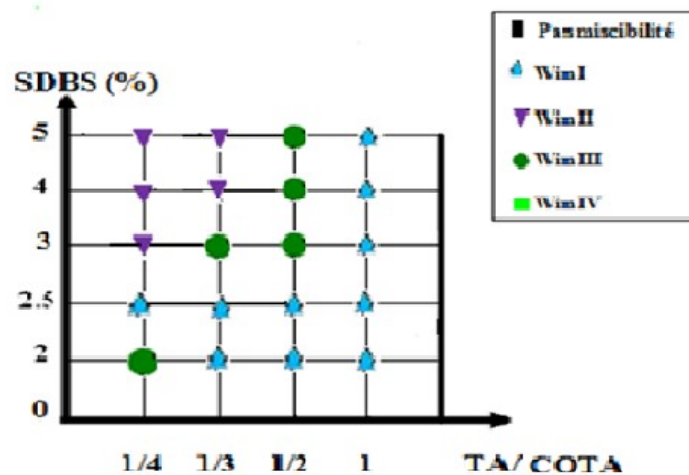


Figure III.13. Diagramme de phase d'une formulation de microémulsion saumure/SBDS/butanol-1/ décane, avec 2% de NaCl.

III.2.1.3. Détermination le pourcentage de l'huile émulsifier pour les microémulsions WINSOR III

Parmi ces microémulsions qui ont été préparé nous prenons que les winsor III et nous mesurons les volumes de la phase aqueuse et la phase huileuse après la formulation afin de savoir la quantité d'huile émulsifier pour chaque système.

le pourcentage d'huile émulsifier est donne par la formule suivante :

$$\Phi \text{ h émulsifier} = \frac{V \Phi_{\text{huileuse ME}}}{V \Phi_{\text{huileuse ME}} + V \Phi_{\text{aqueuse ME}}} \times 100$$

$$V \Phi_{\text{huileuse ME}} = V_{\Phi_{\text{huileuse avant la formulation}}} - V_{\Phi_{\text{huileuse après la formulation}}}$$

$$V \Phi_{\text{aqueuse ME}} = V_{\Phi_{\text{aqueuse avant la formulation}}} - V_{\Phi_{\text{aqueuse après la formulation}}}$$

Le tableau III.4 regroupe les volumes des constituants ainsi que le pourcentage de l'huile émulsifier dans la microémulsion WINSOR III pour les différentes concentrations du Na Cl et de TA.

D'après les résultats dans le tableau III.4 On remarque que la solubilité du pétrole augmente avec la salinité du milieu. Elle est maximale pour une concentration en NaCl = 2%.

Les systèmes qui donnent la meilleure émulsification d'huile est de :

(NaCl 2%, TA5%, TA/COTA1/4) ainsi que (NaCl 1,5%, TA3%, TA/COTA1/3)

Ces résultats nous a permis d'optimiser les paramètres de formulation et qui sont :

- concentration en sel =1,5%.
- concentration en TA=3%
- rapport TA/COTA = 1/4.
- température= 60°C.

Tableau III.5. Variation du taux d'émulsification de l'huile en fonction de la salinité, de la concentration en tensioactif et du rapport TA/COTA à un Rapport eau/huile= 1/2 et T=60°C.

% NaCl	% TA	TA/CO TA	V Φ_H avant formulat ion (ml)	V Φ_{aq} avant formulat ion (ml)	V Φ_H après formulat ion (ml)	V Φ_{aq} après formulat ion (ml)	V $\Phi_{\mu e}$ (ml)	(%) huile émulsifier
1	5	1/3	3,10	7,97	2,60	4,40	4,00	12,28
	4	1/3	3,10	7,89	2,90	2,10	5,70	3,33
	3	1/4	3,10	7,90	3,05	3,52	4,13	1,13
1.5	5	1/2	3,10	7,85	2,40	4,50	4,10	17,28
		1/3	3,10	7,95	1,80	4,30	4,80	26,26
	4	1/3	3,10	7,90	2,47	5,53	3,00	21,00
	3	1/3	3,10	7,82	2,70	5,71	2,40	15,93
		1/4	3,10	7,90	2,24	6,20	2,30	33,59
	2.5	1/4	3,10	7,85	2,92	5,90	1.80	8.45
2	5	1/2	3.10	7.85	1.99	5.51	3,60	37,43
	4	1/2	3,10	7,80	2,46	5,53	3,00	21,99
	3	1/3	3,10	7,82	2,48	6,35	2,20	29,66
		1/2	3,10	7,75	2,69	5,68	2,30	16,53
	2	1/4	3,10	7,80	2,80	6,42	1,50	17,85

III.2.1.4. Détermination la porosité du grès

La **porosité** est l'ensemble des interstices (connectés ou non) d'une roche ou d'un autre matériau pouvant contenir des fluides (liquide ou gaz).

La porosité est aussi une valeur numérique qui caractérise ces interstices, le rapport du volume des vides du matériau divisé par le volume total. Cette valeur est usuellement appelée Φ .

On distingue deux catégories de porosité : la porosité de fissures et la porosité de pores. Une fissure est un espace vide dont deux dimensions sont nettement supérieures à la troisième. La porosité de fissure est liée à des contraintes mécaniques ou thermiques. Dans l'industrie pétrolière et gazière ou dans d'autres contexte, la fracturation hydraulique de la roche vise à en augmenter la macro porosité, et moindrement la microporosité.

Dans notre travail, on utilisée une carotte en grès cylindrique prélevées lors des forages des gisements pétroliers algériens à différentes profondeurs, de dimension qu'on calcul ultérieurement, Cependant la carotte n'est pas utilisée comme telles étant données qu'elle est récupéré directement du gisement, elle est lavé avec une solution contenant un détergent, rincé puis séché dans un four à 70°C plusieurs fois (10 fois).

Mode opératoire :

Le mode opératoire comprend les étapes suivantes :

- Peser une éprouvette graduée vide à l'aide d'une balance.
- Mesurer le volume du grès (volume de cylindre).
- peser l'éprouvette contenant la carotte.
- Ajouter de l'eau jusqu'à saturation, sans oublier de noter le volume.
- À la fin, peser encore l'éprouvette qui contienne la carotte et l'eau.

- La porosité est donne par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_V}{V_a} = \frac{1}{V_a \rho_{eau}} (m_e - m_{e sat}) = \left(\frac{1}{\rho_{eau} V_a} \right) [(m_0 - m_1) - \rho_{eau} (V_0 - V_a)]$$

Avec :

V_a : matériau + vide interstitiel

m_e : La masse totale d'eau ajoutée à l'empilement m_e

$m_{e\text{ sat}}$: La masse d'eau saturante

m_1 : La masse (éprouvette + matériau)

m_0 : la masse de (l'éprouvette+ matériau+ eau dans les pores+ eau surnageant)

V_0 : volume de (matériau +eau dans les pores +eau surnageant)

Les résultats de mesure est dans le tableau III.6

Tableau III.6 : Résultats des mesures des paramètres permettant le calcul de porosité.

m_0	880,10 g
m_1	692,88 g
V_0	340 cm ³
V_a	133,73 cm ³

La valeur porosité est :

$$\varepsilon = \frac{1}{1 \times 133,73} [(880,10 - 692,82) - 1(340 - 133,73)]$$

$$\varepsilon = 0.1461 = 14,61\%$$

III.2.1.5. Application des microémulsions

- Dans notre travail on fait une simulation de la récupération assisté sur un grés mouillé par une quantité connue de pétrole.
- Un balayage avec de l'eau a été effectué, permettant une simulation de la récupération secondaire.
- Les microémulsions types Winsor III obtenu sont été extraites et injectées (montages sur la figure), l'huile balayé a été récupéré et mesuré.



Figure III .14 : Montage représentatif d'un puits pétrolier (roche: carotte en grès).

Pour simuler la récupération du pétrole dans le montage, on commence dans un premier temps on a rempli le montage jusqu'à saturation avec du pétrole et on a laissé pendant un mois, pour assurer l'absorption du pétrole par la roche.

❖ Récupération primaire

Le pétrole non absorbé est récupéré à la fin du mois, la quantité de l'huile restante dans la carotte est quantification comme suit :

$$m_2 = m_0 - m_1$$

Ou m_2 est la quantité de l'huile restante

m_0 est la quantité du pétrole qui a servi à remplir le montage,

m_1 est la quantité du pétrole récupéré.

$$m_2 = 62,76 - 58,63 = 4,13g$$

✓ Le volume du pétrole reste dans les pores est :

$$V_1 = 5,12 \text{ cm}^3$$

❖ Récupération secondaire

La simulation secondaire a été effectuée par l'injection d'une saumure à 1,5% de NaCl, la saumure a été injectée dans la roche jusqu'à la saturation (inondation) tout en tenant compte de la quantité d'eau (m_3) et on a laissé reposer une dizaine de jours. Nous avons en suite récupéré le pétrole et l'eau, le tout a été laissé décanté pendant une dizaine de jours, le pétrole surnageant a été récupéré.

- ✓ le volume récupéré après l'injection d'eau salée de NaCl 1,5 est

$$V_{\text{rec 1}} = 0,19 \text{ cm}^3$$

- ✓ Le taux de récupération

$$\tau_{1 \text{ rec}} = \frac{V_{\text{rec 1}}}{V_1} \times 100$$

$$\tau_{1 \text{ rec}} = \frac{0,19}{5,12} \times 100 = 3,71\%$$

Le pourcentage de pétrole récupéré après l'injection d'eau avec 1.5% NaCl

$$\tau_{1 \text{ rec}} = 3,71\%$$

- ✓ Le volume de huile reste dans les pores est :

$$V' = 4,93 \text{ cm}^3$$

❖ Récupération tertiaire par injection du bouchon microémulsion

Après la récupération primaire et secondaire, on tente de faire une récupération tertiaire par l'injection d'un bouchon de microémulsion afin de libérer l'huile piégée dans les pores de la roche lors de la récupération secondaire, le bouchon microémulsion contient le tensioactif et le cotensioactif avec les paramètres optimisés précédemment (NaCl 1.5%, TA

3 %, TA/COTA = 1/4) qui donne la meilleure émulsification de l'huile. On laisse ce système reposé pendant une vingtaine de jours.

- ✓ Le volume injecté a été calculé comme suite :

$$V = \varepsilon V_g$$

Avec

V_g : Le volume du gré.

ε : La porosité du gré.

Le volume injecté est :

$$V = 0,14 \times 133,73$$

$$V = 18,62 \text{ cm}^3$$

- ✓ Le volume du pétrole récupéré après l'injection d'un bouchon de microémulsion est mesuré par éprouvette graduée (voir la figure III.14) est :

$$V_{\text{rec } 2} = 2,43 \text{ cm}^3$$

- ✓ Le taux de récupérations de pétrole après l'injection d'un bouchon de microémulsion est :

$$\tau_{2 \text{ rec}} = \frac{V_{\text{rec } 2}}{V_i} \times 100$$

$$\tau_{2 \text{ rec}} = \frac{2,43}{4,93} \times 100$$

$$\tau_{2 \text{ rec}} = 0,4929 = 49,29\%$$



Figure III .15. : le volume récupérer de pétrole après l'injection d'un bouchon de microémulsion

- ✓ Le volume total de pétrole récupéré est :

$$V_t = 2,62 \text{ cm}^3$$

- ✓ Le taux total de la récupération est :

$$\tau_{\text{rec}} = \frac{V_t}{V_i} \times 100$$

$$\tau_{\text{rec}} = \frac{2,62}{5,12} \times 100 = 51$$

$$\tau_{\text{rec}} = 51\%$$

Il est a constaté que l'injection du bouchon microémulsion a permis une récupération assez élevée du pétrole avec un taux se rapprochant du 49,5%, ce qui n'est pas sans incidence sur la récupération dans un premier lieu et sur l'économie des pays producteur de pétrole, si on met en compte qu'une récupération de 1% de pétrole couvre une année de consommation mondiale.

LES ABREVIATIONS

- ME** : La microémulsion.
- TA** : Tensioactif.
- COTA** : Le cotensioactif.
- SDBS** : Dodécyl benzène sulfonât de sodium
- ASP** : alkali surfactants polymères process.
- CMC** : concentration micellaire critique (mol/l).
- TIF** : tension interfaciale (mN/m).
- T.S** : tension superficielle γ (mN/m).
- WOR** : rapport entre la phase aqueuse et la phase organique
- EOR** : enhanced oil recovery. (recuperation assistée du pétrole)
- H/E** : huile/eau, O/W : oil/water
- E/H** : eau/ huile, W/O : water/oil.
- RAP** : récupération assistée du pétrole.
- HLB** : Balance Hydrophile – lipophile.
- $V\Phi_h$** : volume de la phase huileuse (cm³)
- $V\Phi_{aq}$** : volume de la phase aqueuse (cm³)
- η** : la viscosité dynamique (MPa.s)
- τ_{rec}** : Le taux de récupération de l'huile (%).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Seminaries U.S.Senate committee on homeland security and gouvernemental affairs (levin-coleman repport finds speculation adding to oil prices: put the cop back on the beat). , (27 juin **2009**).
- [2] L.M.HJELMELAND,A.CHRAMBACH, methods enzymol.1984, 104, 305-308, T.F.Tadros, “Surfactants”; Ed., Acadimie press,NEW YORK, (**1984**).
- [3] C.A.Miller, P.NEOGI, “Interfacial phenomena”, Dekker Inc. NEW YOURK, **1985**.
- [4] Healy, R. N. and Reed, R. L.: “Physicochemical Aspects of Micro emulsion flooding,” *SPEJ*, 491-501, (October **1974**).
- [5] Lavoué, Jérôme., Bégin, Denis., Gérin, M., “ La substitution des solvants par les nettoyants aqueux : Le dégraissage des métaux ”, Bilans de connaissances ; ed.irsst. Université de Montréal, 14-21, (Mars **2002**).
- [6]. Cox, M.F., “Surfactants. In: Detergents and Cleaners”, A handbook for formulators, R.K. Lange, Ed. Hanser Gardner Publications Inc, 43-89, Munich (**1994**).
- [7] Akstinat, M.H., “Surfactants for EOR Process in High-Salinity Systems: Product Selection and Evaluation,” in *Enhanced Oil Recovery*, F.J. Fayers (ed.) New York: Elsevier, (**1981**).
- [8] B. Le Neindre “Constantes mécaniques” Ed. Technique de l’ingénieur-Volume K₂ – (**1993**).
- [9] S.E. Chitoure “Chimie des surfaces, introduction à la catalyse” O.P.U 2^{ème} Ed. -**1981**
- [10] N. Boudries ”Evaluation des teneurs des hydrocarbures dans l’eau du port d’Alger” Thèse PFE, ENP (**1993**).
- [11] W.C.J. Griffin SOC, “cosmetic chemists” 5 – 29.
- [12] Dr. Amarkone, Henkel “matières premières, procédés de fabrication, propriétés physico-chimique” séminaire sur les tensioactifs , Alger , (**1986**).
- [13] M. BOURREL “Formulation optimum des systèmes micellaires pour la récupération assisté du pétrole : comparaison des tensioactifs anioniques et non ioniques” Collque nationaux du CNRS, N°935 (**1980**).
- [14] B. Hymed “Mesure des basses tensions interfaciales, application à la récupération assistée du pétrole dans le champs du pétrole de Hassi Messaoud” Thèse PFE, IAP - Boumerdes(**1998**).
- [15] K. Durham “Surface activity and detergency” Academic press (**1961**).

- [16] A. Berthod “structure physico-chimique des milieux disperses, micelles, émulsions et microémulsions” J Chimie – physique ,80 (S), N° 56 , (1980).
- [17] R. Leung, M. J. Hou, D.O Shaa “Surfactants in chemical / process engineering” Marcel Dekker, INC , Vol.28 , (1988).
- [18] R. Zana “Surfactants solutions: new methods of investigation“ Marcel Dekker , INC , Vol.22 , (1988).
- [19] L. Rosano, M. Clauss “Micro emulsions systems” Marcel Dekker, INC, Vol.24, (1988).
- [20] Miller, C. A., and Neogi, P., *Interfacial Phenomena*, Surfactant Science Series, V. 17, Marcel Dekker, Inc., New York, (1985).
- [21] JC. Miller, JN. Miller; «Statistics for analytic chemistry», 3rd Ed., Ellis Horword, Chichester, (1993).
- [22] Pecher; «Emulsion, theory and practice», 2ndED, NewYork:Reinhold, 440p, (1965).
- [23] P.H.GUERING; «Etude structurale des microémulsions par effet keer et résonance magnétique nucléaire », thèse de doctorat de l’université paris-sud, (1985).
- [24] Maritini, M. et Seiller, M., “ Forme Pharmaceutique pour Application Locale.”, Edit. Tec et Doc, Paris (1996).
- [25] R. Strey, «Colloid Polym Sci» , 272,1005,1019, (1994).
- [26] M. Demagh “Optimisation de solutions micellaires de tensioactif pour la récupération du pétrole algérien” Thèse PFE, Blida (1991).
- [28] A.BERTHOD, j. chim. Phys, Vol. 80, 417 n° 5, (1983).
- [29] DILL, Proc. Nath. Acad. Sci, USA, Vol. 78,676, (1981).
- [30] K. Omrane “Formulation et cassage de microémulsion de WINSOR II, Application de l’uranium” Thèse PFE, Blida (1994).
- [31] J. PORE “émulsion et microémulsions” Ed. Techniques des industries des corps gras – Neuilly – (1992).
- [32] N.M.AL. Andis Thèse de doctorat de l’université Paul Sabatier - Toulouse – France, N° d’ordre 588 p. 3 à 18 – (1989).
- [33] Pétrole: origine, production et traitement. Union pétrolière. 1^e édition 2003: 10-15
- [34] British Petroleum statistical review of world energy (2006).
<http://www.bp.com/sectiongenericarticle.do>.
- [35] De Groot, M., U.S. Patent n°1, 823, 439,440 (1930).
- [36] Greaser, G. R., and Ortiz J. R., “New Thermal Recovery Technology and Technology Transfer for Successful Heavy Oil Development,” SPE 69731, 12-14 (March 2001).

- [37] Lake, L. W., "Enhanced Oil Recovery", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1989).
- [38] Larde, M., Briant, J., Labrid, J. et Marie, C., "Quelques aspects des phénomènes interfaciaux dans le déplacement de l'huile par l'eau en milieu poreux.", Revue IFP, XX, 2, 253 p, (1965).
- [39] Neuman, H.J., Lame, B.P., "Petroleum emulsion-microémulsion and micellar solutions, Progress.", Colloid & polymer science, V.77, 123-126, (1988).
- [40] Aoudia M, Al-Shibli M. N, Al-Kassimi L. H, Al-Maamari S. R, Al-Bemani A "Novel Surfactants for Low Interfacial Tension in a Wide Range of Surfactant Concentration and Temperature". Journal of Surfactants and Détergents 9(3): 293, (2006).
- [41] PERRODON A. Géologie du pétrole. Paris presse universitaire de France, p.440 (1966).
- [42] Nelson, R. C."Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery", Shah D. O., ed. New York, Plenum Press, pp. 73-104. (1981).
- [43] Craig, F. F. Jr., The Reservoir Engineering Aspects of Water flooding, Monograph V. 3 of Henry L. Doherty series, Society of Petroleum Engineers of AIME, Dallas (1971).
- [44] Morrow, N. R., "Wettability and Its Effect on Oil Recovery," Journal of Petroleum Technology, 1476-1484, Dec. (1990).
- [45] Tayfun Babadagli, Yaman Boluk: "Oil recovery performances of surfactant solutions by capillary imbibitions". Journal of Colloid and Interface Science 282,162–175, (2005).
- [46] OS, N.M. HAAK, J.R. RURERT, L.A.M. « Physico-chemical properties of selected anionic, cationic and nonionic surfactants, Chapitre I.1 : Alkylsulfonates, Ed. Elsevier, p83, (1993).
- [47] Jean L. Salager, Lirio Quintero, Ennodio Ramos, José M. Anderez,. Journal of Colloid and Interface Science, Properties of Surfactant/Oil/Water Emulsified Systems in the Neighborhood of the Three-Phase Transition 77(1), (1980).
- [48] PI: William A. Goddard III Co-PI: Yongchun Tang Senior Staff: Patrick Shuler, Mario; «Lower cost methods for improved oil recovery (IOR) VLA surfactant flooding» CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, DOE Project: DE-FC26-01BC15362, Blanco, (septembre 2004).
- [49] K. Shinoda, B. Lindman, "Organized surfactant systems: micro emulsions," Langmuir, vol. 3, pp. 135–149, (1987).
- [50] S.S.BERR, M.J.COLEMAN, R.R.MARIOTT-JONES et J.C.JOHNSON, J.phys.chem, 90, 64, 92. (1988).
- [51] a-D.F.EVANS, B.W.NINHAN.J.phys.chem, 90, 226. (1986).

- b-D.F.EVANS,D.J.MITCHELL et B.W.NINNHAM,J.phys.chem,90,2817.(1986).
- [53] R.ZANA, microémulsions, Hétérogenous chemistry review 1,157(1994).
- [54] OUAZIB.F, BENSEBAA .S, mémoire de fin d'étude. «Etude physico-chimique d'une série de tensioactifs». Page 5, université de Blida(2002).
- [55] A.M.BALLOQC, J.BIAIS, A.GELOT, P.LALANNE et B.LEMANCEAM ; J.colloid, Interface. Sci, 74,311. (1980).

CONCLUSION

L'objectif de notre travail était de formuler et définir une microémulsion présentant caractéristique spécifique à savoir un maximum d'émulsification de l'huile pour une application à la récupération assistée du pétrole.

La formulation de microémulsion a permis de suivre le déplacement des types de Winsor (I, II, III, IV) par le tracé de diagrammes de phase, la localisation de microémulsion de type Winsor III recherché a été possible sur des systèmes saumure /SDBS/butanol/décane en présence de NaCl entre 1 et 2%, ce même type de Winsor n'a pu être localisé dans des systèmes en absence de NaCl ainsi que pour de faible concentration (0,5%).

Des Winsor III ont pu être obtenues à partir de la formulation des microémulsions à différentes concentrations en NaCl et en SDBS, ce qui a été constaté par le calcul de la quantité de l'huile émulsifiée à différents rapports SDBS/butanol. Une émulsification maximale de 12,28, 33,59 et 29,66 a été obtenue respectivement pour des concentrations en sel de 1, 1,5 et 2% en NaCl.

La formulation optimale a été obtenue avec les paramètres suivants

- concentration en sel =1,5%.
- concentration tensioactif =3%,
- rapport tensioactif/cotensioactif =1/4,

La simulation d'une injection de bouchon de microémulsion dans un montage contenant une carotte en grès a permis d'obtenir une récupération de l'huile assez importante, avec un taux se rapprochant de 49,5%. Durant notre travail une récupération totale du pétrole a pu être obtenue avec un taux de 51%.