

UNIVERSITE SAAD-DAHLAB DE BLIDA-1

Faculté de Technologie

Département de Génie Des Procédés

THESE DE DOCTORAT

En Génie Des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

CONTRIBUTION A L'ETUDE RHEOLOGIQUE ET HYDRODYNAMIQUE DU
SYSTEME FLUIDE INJECTE/ROCHE RESERVOIR/PETROLE ET/OU GAZ
POUR LA RECUPERATION OPTIMISEE DES RESSOURCES ENERGETIQUES

Par

HADJI Mohamed El Moundher

Devant le jury composé de :

| | | | | |
|----|------------|------------------|-----------------------------|--------------------|
| S. | Moulay | Professeur | Université de Blida 1 | Président |
| M. | Khodja | Direct.Recherche | DTD/Sonatrach | Examineur |
| O. | Bouras | Professeur | Université de Blida 1 | Examineur |
| A. | Hadj-Ziane | Professeur | Université de Blida 1 | Co- Directrice de |
| M. | Aoudia | Professeur | Université du Sultan Qaboos | Directeur de thèse |

الخلاصة

تعتمد هذه الدراسة على الاستراتيجيات الكيميائية للاستخلاص المعزز للنفط (CEOR). الهدف من هذه الدراسة هو تطوير التركيبة الأمثل لخليط المواد الكيميائية؛ المحلول القلوي، عامل التوتر السطحي والبوليمر (ASP) التي تتلائم مع ظروف وخصائص خزان النفط (من ناحية الملوحة ودرجة الحرارة) لأجل تطبيقها على نطاق الحقل (دراسة حالة). وقد تم أخذ الناحية التقنية الاقتصادية بعين الاعتبار لضمان جدوى هذه العملية. لقد تم اتباع بروتوكول عملي صارم لأجل تشكيل المواد الكيميائية ASP (يتضمن؛ i) فحص توافق المواد الكيميائية مع ظروف الخزان (الملوحة ودرجة الحرارة)، (ii) دراسة سلوك الحالة لتركيبات الـ ASP مع النفط الخام، (iii) دراسة الخواص الريولوجية لتركيبات الـ ASP، (iv) إجراء تجارب الفيضانات الأساسية لعينة من الصخور لأجل تقييم كفاءة تركيبة الـ ASP في استخراج النفط المتبقي في المكن.

وقد تم تنفيذ عملية فحص المواد الكيميائية عن طريق إجراء اختبارات التوافق بما في ذلك الرسوم البيانية للذوبان وقياسات نقطة التغير للمواد الكيميائية في ظروف الخزان (الملوحة ودرجة الحرارة). اختبارات توافق عامل التوتر السطحي البولي المنكسد (poly-ethoxylated) تتضمن قياس نقطة التغير بتركيزات مختلفة من المحلول القلوي كربونات الصوديوم Na_2CO_3 (0.1% بالوزن - 2.0% بالوزن). تعتبر عوامل التوتر السطحي الغير أيونية ذات نقطة تغير فوق درجة حرارة الخزان (51 درجة مئوية) مع تراكيز Na_2CO_3 متفاوتة من 0.1% بالوزن إلى 2.0% بالوزن أنها متوافقة وقد تم اختارها لإجراء مزيد من التجارب عليها. لقد أظهرت قياسات نقطة التغير أهمية التركيبة الجزيئية لعوامل التوتر السطحي (درجة التكدس، طول سلسلة الألكيل) على توافقها مع ظروف الخزان واستبعاد أولئك ذو نقاط تغير دون 51 درجة مئوية. تم تفسير تأثير التركيبة الجزيئية لعامل التوتر السطحي على نقاط التغير من خلال ذوبانها في الحالة المائية. على الجهة الأخرى، فإن هذه القياسات أظهرت علاقة خطية عكسية لنقطة التغير مع تركيزات Na_2CO_3 ، ويعزى هذا التأثير إلى تأثير التملح التدريجي لأيونات الصوديوم والكربونات في الحالة المائية.

لقد تمت دراسة سلوك الحالة من أجل تحديد تركيز المواد الكيميائية المثلى وبناء خريطة الفعالية للخليط الكيميائي لقيم WOR مختلفة (نسبة المياه إلى نسبة النفط: WOR). وقد أجريت تجارب لدراسة تأثير التركيب الجزيئي على التوتر السطحي الديناميكية، وأثر تناغمي قوي لخفض التوتر السطحي الحيوي (10^{-3} mN/m) لوحظ بين عامل التوتر السطحي وعامل التوتر السطحي الكربوكسيلي الطبيعي عند تركيز Na_2CO_3 الأمثل. ويعزى هذا التأثير في جزء منه إلى تفاعل الايون ثنائي القطب ضمن وبين جزيئات الصابون وعامل التوتر السطحي الاصطناعي بالإضافة إلى بعض تأثير التدرج. اعتمادا على تركيزه، وجود البوليمر قد يقلل من التوتر السطحي الديناميكي. محلول ASP نتج عنه سلوك غير النيوتوني للانسيابية واللزوجة، لزوجة cp 100 كانت مستهدفة لإزاحة النفط.

أجريت تجارب الفيضانات الأساسية لعينة من الصخر لتقييم كفاءة خليط المحلول القلوي، عامل التوتر السطحي والبوليمر التي تم صياغتها. وقد لوحظ أن مجموع انتاج كلي للنفط بقيمة 50-60% تم التحصل عليه عن طريق حقن 0.3 PV من ASP تليها 0.7 PV من البوليمر في الصخر الرملي بيريا. على الجهة الأخرى، تم التحصل على مجموع انتاج كلي أكثر من 95% من النفط الأصلي في الحجر الرملي Bentheimer. قيم الانتاج الكلي العالية تعكس الاستراتيجية الممتازة لصياغة الاستخلاص المعزز للنفط بالطرق الكيميائية التي اعتمدت في دراساتنا.

ABSTRACT

This thesis relies on chemical enhanced oil recovery (CEOR) strategy. The aim of this study is to develop an optimum alkaline-surfactant-polymer (ASP) formulation in reservoir conditions (salinity and temperature) for field scale application (case study). The technical-economical aspect has been taken into account to guarantee the feasibility of the process. The ASP formulation has been achieved through a rigorous experimental protocol including; *i*) compatibility of the chemicals with reservoir conditions, *ii*) phase behavior of the ASP-Oil systems, *iii*) dynamic interfacial tension behavior for A/oil, AS/oil and ASP/oil systems, *iv*) a rheological study of ASP fluids, *v*) core flood tests in order to evaluate the efficiency of ASP formulated in displacing the residual oil.

Chemical screening has been carried out by means of compatibility tests including solubility diagrams and cloud points measurements in reservoir conditions (salinity and temperature). The compatibility of the poly-ethoxylated surfactant is consisting on the cloud point measurement (Cp) at different Na₂CO₃ concentrations (0.1 wt% - 2.0 wt.%). The nonionic surfactants displaying a cloud point above the reservoir temperature (51°C) in the Na₂CO₃ concentration range varying from 0.1 up to 2.0 wt.% are considered as compatible and selected for further experiments. The cloud points measurements brought out the importance of the surfactant molecular structures (ethoxylation degree, alkyl chain length) on their compatibility with reservoir conditions and to exclude those ones with a cloud points below 51°C. The effect of surfactant structure on the cloud points is interpreted in terms of their solubility in aqueous phase. On the other hand, these measurements display inverse linear relationship of the cloud point with Na₂CO₃ concentrations, such effect is attributed to the salting-out effect of Na⁺ and CO₃⁻ ions in aqueous phase.

Phase behavior has been conducted in order to define optimum chemical concentrations and generate activity diagrams at different WOR (WOR: water to oil ratio). The effect of molecular structure on the dynamic interfacial tension has been conducted. A strong synergistic effect for lowering the dynamic interfacial tension ($\sim 10^{-3}$ mN/m) was observed between the synthetic surfactant and the natural carboxylic surfactant at optimum Na₂CO₃ concentration. This synergism was attributed in part to the intermolecular and intramolecular ion-dipole interactions between the soap molecules and the synthetic surfactant as well as to some shielding effect. Depending on its concentration, the presence of polymer can either decrease or increase the dynamic interfacial tension. The ASP solutions display a non-Newtonian rheological and viscoelastic behavior, the viscosity of 100 cp was targeted for oil displacement.

Core Flood experiments were carried out to assess the efficiency of the alkaline-surfactant-polymer optimized formulation. A total residual oil recovery of 50-60% is observed by injecting 0.3 PV of ASP followed by 0.7 PV of polymer drive in the Berea sandstone rock. On the other hand, a recovery of more than 95% of original oil in place was recovered in Bentheimer sandstone rock. These high recoveries reflect the excellent chemical EOR formulation strategy adopted in our studies.

RESUME

Cette présente thèse entre dans la stratégie de récupération améliorée du pétrole (RAP) par voie chimique. Le but est de développer un fluide complexe *Alkaline-Surfactant-Polymer* (ASP) performant dans les conditions de réservoir (salinité, température) en vue d'une application pilote. L'aspect technique tel que la faisabilité et la viabilité économique de l'opération est prise en considération. La formulation et l'optimisation du fluide ASP ont été définies par des études de *i*) compatibilité des agents chimiques avec les conditions du réservoir, *ii*) comportement de phase des systèmes complexes avec l'huile, *iii*) étude de la dynamique de la tension interfaciale entre le fluide complexe et l'huile, *iv*) rhéologie des fluides complexes, *v*) évaluation des performances des fluides complexes ASP par des tests de déplacement de l'huile résiduelle (*Core-Flood*).

Le développement des fluides ASP a été réalisé à travers un protocole expérimental incluant dans un premier lieu un criblage des agents chimiques par des tests de compatibilité dans les conditions du réservoir. La compatibilité des surfactants de type non-ioniques poly-éthoxylés a été effectuée par des mesures de leurs points de trouble (PT) en fonction de la concentration du carbonate de sodium (0,1 - 2,0 %). Les tensioactifs considérés comme compatibles sont ceux dont la température de leurs points de trouble est supérieure à 51°C (température du réservoir ciblé) sur toute la gamme de concentration de Na₂CO₃ prise en considération. Dans un premier lieu, ces mesures de point de trouble ont permis de démontrer l'importance de la structure moléculaire (degré d'éthoxylation et longueur de la chaîne alkyle) sur la compatibilité des surfactants et d'éliminer ceux dans le PT est inférieur à 51° C. L'effet de la structure moléculaire sur le point de trouble et par conséquent sur la compatibilité a été principalement interprété en termes de solubilité des surfactants en phase aqueuse. D'autre part, nous avons mis en évidence la variation linéaire (inversement proportionnelle) du point de trouble des surfactants non-ioniques en fonction de la concentration de Na₂CO₃. Cette variation a été attribuée aux effets *salting-out* des ions de Na⁺ et CO₃²⁻ en solution aqueuse.

La formulation et l'optimisation des fluides ASP ont été définies par des tests de comportement de phase par balayage des concentrations des agents chimiques à différentes fractions d'huile (*WOR*), permettant par la même occasion de développer des diagrammes d'activités. Les mesures de la dynamique de la tension inter-faciale entre le fluide complexe et le brut ont permis de mettre en évidence les interactions favorisant un synergisme ou un antagonisme entre les agents chimiques ainsi que l'effet de la nature et la structure moléculaire des surfactants. À *ratios* bien définis ; les surfactants synthétiques sélectionnés ont démontré un excellent synergisme avec les surfactants carboxyliques générés *in-situ* par le brut en contact de solution alcaline. Ce synergisme, attribué principalement aux interactions intramoléculaires et intermoléculaires entre les surfactants synthétique et naturel (soap), s'est traduit par une réduction exceptionnelle de la tension interfaciale (TIF) de l'ordre de 10⁻³ mN/m. Dépendamment de la concentration, le polymère peut contribuer à la réduction de la TIF en présence de surfactant et d'agent alcalin. Des courbes d'écoulement de solutions polymériques ont été développées à différentes concentrations de polymère mettant en évidence le caractère non-newtonien et viscoélastique des fluides complexes ASP. La concentration du polymère de type polyacrylamide partiellement hydrolysé (PAPH) a été ajustée pour atteindre une viscosité

du fluide ASP ciblé à 100 cp, suffisante pour un déplacement efficace du brut. L'effet de la concentration du surfactant ainsi que de Na_2CO_3 sur la viscosité de la solution de polymère (PAPH) ont été pris en considération dans les travaux de cette thèse.

Les performances des fluides complexes formulés ont été validées par des tests de déplacement du brut (*core flood*). Un taux de récupération de 50 - 60 % a été observé lors de l'injection d'un volume de 0,3 VP des fluide ASP formulés suivi de 0,7 VP de polymère (*polymer drive*) sur des roche de Berea (≈ 200 mD). Des taux de récupération supérieurs à 95% ont été observés sur des roches du type Bentheimer (≈ 3000 mD) pour des concentrations d'agents chimiques relativement faibles $c = 0,9$ % ($c = 0,3\% * 0,3$ VP), ce qui garantit la viabilité économique de l'opération et reflète une excellente stratégie de formulation de fluide complexe. D'autre part, cette thèse apporte une interprétation et des discussions détaillées des résultats en plus d'un état d'art complet.

REMERCIEMENTS

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le professeur Mohamed Aoudia, professeur à l'université du Sultan Qaboos. Sa disponibilité et son encadrement m'ont permis d'achever les travaux de cette thèse. Je le remercie de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de recherche dédié à la récupération assistée du pétrole et de sa confiance ainsi que de son soutien tout au long de ma thèse. Ce fut un honneur et un plaisir Professeur de vous avoir comme directeur de thèse. Mes chaleureux remerciements à ma co-directrice de thèse madame le Professeur Amel Hadj-Ziane, professeur à l'université de Saad-Dahleb de Blida pour son aide, soutien et ses conseils qui ont permis l'aboutissement de cette thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur Saad Moulay, professeur à l'université de Saad-Dahleb de Blida, de nous avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance. J'exprime ma profonde gratitude aux examinateurs le Pr. Omar Bouras, professeur à l'université de Blida et le Pr. Toudert Ahmed-Zaid, professeur de l'école national de polytechnique D'Alger ainsi qu'au Pr. Mohamed Khodja, directeur de recherche au niveau de la division technologie et développement de SONATRACH d'avoir accepté d'apporter leurs expertises aux travaux de ma thèse.

Je remercie tout spécialement l'équipe de recherche de l'EOR à l'université du sultan Qaboos à Oman de m'avoir facilité l'accès aux différents équipements du laboratoire de petroleum. Je remercie le Pr. Rashid Al-Maamari pour son soutien et pour l'intérêt qu'il a porté à nos recherches. Je remercie le Dr Mohamed Houari qui a énormément contribué à mon départ au Sultanat d'Oman ainsi que tous les membres du département de Génie des procédés.

Sans mes chers amis, l'accomplissement de cette thèse aurait été plus difficile. Je remercie spécialement Adel Al-Rubkhi et Maïssa Souyeh ainsi que Said Al-Fradji, Ahmed Mansour et mon ami Seïfeddin Kara. Tous ensemble, nous avons partagés de forts moments durant ces dernières années que ce soit nos joies et parfois nos doutes, nous nous sommes soutenus chaque jour. Je suis fier et honoré de vous avoir comme amis.

Il est difficile d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance aux deux personnes que j'admire le plus qui sont mes parents ; un récit de la taille de cette thèse ne saurait suffire. Je ne peux que leur exprimer ma profonde et sincère gratitude et reconnaissance. Que Dieu vous gardes et vous protège. Ma petite sœur et mon grand frère ont été d'un soutien sans faille ; je les remercie du fond du cœur.

Enfin, je dédie ce travail à la mémoire de deux grands hommes que je porte dans mon cœur, Si-Ahmed et Si-Khelil mes deux, grands-pères...

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|-------|
| الخلاصة | ii |
| ABSTRACT..... | iii |
| RESUME | iv |
| REMERCIEMENTS..... | vi |
| LISTE DES FIGURES | x |
| LISTE DES TABLEAUX | xvi |
| LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES | xviii |
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I: CONTEXTE ET ETAT DE L'ART | 4 |
| I.1. La Récupération Assistée du Pétrole (RAP) | 4 |
| I.2. Les Techniques de Récupération Assistée | 5 |
| I.2.1. Les Procédés thermiques..... | 5 |
| I.2.2. Injection de gaz | 5 |
| I.2.3. La méthode chimique..... | 6 |
| I.3. Critères pour la sélection de la récupération assistée par voie chimique | 7 |
| I.4. Mécanismes Physiques Liés à la Récupération Assistée du Pétrole | 9 |
| I.4.1. Déplacement microscopique de l'huile résiduelle : Forces capillaires | 9 |
| I.4.1.1. La Tension interfaciale (TIF) | 10 |
| I.4.1.2. La mouillabilité | 11 |
| I.4.2. Déplacement macroscopique : écoulement bi-phasique en milieux poreux | 14 |
| I.4.3. Equilibre entre forces capillaires et forces visqueuses : le Nombre Capillaire | 17 |
| CHAPITRE II: LA RECUPERATION ASSISTEE DU PETROLE (RAP) PAR VOIE CHIMIQUE | 19 |
| II.1. Les Agents alcalins..... | 19 |
| II.1.1. Saponification et surfactants indigènes..... | 21 |
| II.1.2. Interaction alcalin-huile-roche et réduction de la tension interfaciale | 22 |
| II.2. Les Surfactants | 24 |
| II.2.1. Définition et classification des surfactants..... | 25 |
| II.2.2. Micelles et concentration micellaire critique (CMC) | 27 |
| II.2.3. Solubilisation des surfactants en milieu aqueux | 29 |
| II.2.3.1. Surfactants ioniques : Température de Krafft | 29 |

| | |
|---|----|
| II.2.3.2. Surfactants non-ioniques : Point de Trouble (PT)..... | 29 |
| II.2.4. Activités superficielle et interfaciale des surfactants | 31 |
| II.2.5. Le mélange ternaire surfactant/huile/eau | 33 |
| II.2.5.1. Les Microémulsions | 33 |
| II.2.5.2. Comportement de phases des systèmes surfactant /huile/saumure | 35 |
| II.2.6. Comportement de phase et tension interfaciale | 38 |
| II.2.7. Les surfactants dans la RAP..... | 40 |
| II.3. Les Polymères | 42 |
| II.3.1. Définition | 42 |
| II.3.2. Comportement rhéologique des solutions polymères | 43 |
| II.3.3. Les interactions polymères-agents chimiques en milieu aqueux | 45 |
| II.3.4. Les Polymères dans la RAP | 47 |
| II.4. Le procédé alcalin-surfactant-polymère (ASP)..... | 50 |
| II.4.1. Synergisme dans le processus Alcalin-Surfactant-Polymère..... | 52 |
| CHAPITRE III: MATERIELS ET METHODES | 55 |
| III.1. Matériels..... | 55 |
| III.1.1. Les Surfactants..... | 55 |
| III.1.2. Le Polymère | 57 |
| III.1.3. Agent alcalin et agent de séquestration..... | 58 |
| III.1.4. Saumure synthétique | 59 |
| III.1.5. L'huile (pétrole brut)..... | 59 |
| III.1.6. Carottes de roche..... | 60 |
| III.2. Méthodologie..... | 62 |
| III.2.1. Tests de compatibilité des agents chimiques avec la saumure à 51 °C..... | 62 |
| III.2.2. Etude des comportements de phases des systèmes Alcalin-Surfactant/ Huile /saumure et alcalin-surfactant-polymère/Huile/Saumure | 63 |
| III.2.3. Etude de la dynamique de la tension inter-faciale des fluides complexe/Huile..... | 64 |
| III.2.4. Mesure de viscosité des solutions de polymère | 67 |
| III.2.5. Procédure des tests de déplacement de l'huile résiduelle (Core Flood) | 68 |
| III.2.5.1. Description du dispositif des tests de déplacement | 68 |
| III.2.5.2. Préparations des carottes de roches | 70 |
| CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSION | 73 |
| IV.1. Test de Compatibilité | 75 |
| IV.1.1. Compatibilité du système Na ₂ CO ₃ /Na ₅ P ₃ O ₁₀ /Saumure | 75 |

| | |
|---|-----|
| IV.1.2. Compatibilité du Système $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10})$ /surfactant/polymère/ saumure | 80 |
| IV.1.3. Compatibilité des Systèmes $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10})$ /surfactants non-ioniques/ polymère/saumure..... | 80 |
| IV.2. Etude du Comportement de phase Alcalin-Surfactant-Polymère/Huile/ Saumure | 92 |
| IV.2.1. Comportement de phase du système Na_2CO_3 /huile/saumure | 92 |
| IV.2.2. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ /huile/ saumure..... | 94 |
| IV.2.3. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{13}\text{EO}_x(x = 10, 13, 18)$ / PAPH/ huile/saumure..... | 108 |
| IV.2.4. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$ /huile/ saumure | 110 |
| IV.3. Étude du comportement dynamique de la tension interfaciale..... | 116 |
| IV.3.1. Système huile/eau saumâtre | 117 |
| IV.3.2. Système Na_2CO_3 /huile/saumure | 120 |
| IV.3.3. Système Na_2CO_3 /surfactant/huile/saumure..... | 123 |
| IV.3.3.1. Systèmes Na_2CO_3 /surfactant non-ionique/huile/saumure | 123 |
| IV.3.3.2. Les Systèmes Na_2CO_3 /surfactant non-ionique/polymère/huile/ saumure . | 135 |
| IV.3.3.3. Les Systèmes Na_2CO_3 /surfactant anionique/huile/saumure..... | 139 |
| IV.3.3.3.1. Le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$ /huile/saumure..... | 139 |
| IV.3.3.3.2. Le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$ /polymère/huile/saumure | 142 |
| IV.3.3.3.3. Le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ /huile/saumure..... | 143 |
| IV.4. Synergisme et Structure Moléculaire des Surfactants Synthétiques | 145 |
| IV.5. Rhéologie des Fluides Complexe Alcalin/Surfactant/ Polymère/Huile/ Saumure | 148 |
| IV.6. Évaluations des Performances des Fluides ASP « <i>Core Flood</i> »..... | 158 |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES..... | 170 |
| REFERENCES | 173 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure I.1. Schéma représentatif du piégeage de l'huile par les forces capillaires à l'échelle des pores de la roche-réservoir. À gauche, l'huile résiduelle après une récupération secondaire par injection d'eau. À droite, récupération assistée par injection de fluide complexe..... | 9 |
| Figure I.2. Deux gouttes d'huile dans l'eau. A gauche, roche-réservoir qui mouille à l'eau (hydrophile), à droite roche-réservoir qui mouille à l'huile. | 11 |
| Figure I.3. Equilibre des forces lié à la tension interfaciale dans un système tri-phasique eau-huile-roche. | 12 |
| Figure I.4. Courbe de désaturation de l'huile résiduelle sur une roche de grès en fonction de l'index de mouillabilité Amott. $I < 0$; une roche qui mouille à l'huile. $I = 0$; Roche de mouillabilité mixte. $I > 0$; Roche qui mouille à l'eau. Courbes générées par [43]...... | 12 |
| Figure I.5. Schéma de balayage avec des conditions de mobilité différentes des deux fluides avec $M > 1$ donnant lieu au phénomène de digitation visqueuse. | 16 |
| Figure I.6. Relation entre le nombre capillaire N_{ca} et la saturation résiduelle [44]...... | 18 |
| Figure II.1. Schématisation des interactions alcalin-huile-roche selon DeZabala [48]..... | 23 |
| Figure II.2. Exemples de tensioactifs conventionnels. | 26 |
| Figure II.3. Variation des propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses en fonction de la concentration du tensioactif [78]...... | 28 |
| Figure II.4. Représentation schématique des forces de cohésion intermoléculaire à la surface et interface de deux liquides A et B [92]...... | 33 |
| Figure II.5. Diagrammes ternaires du comportement de phase des microémulsions. | 37 |
| Figure II.6. Tension interfaciale et paramètre de solubilisation en fonction de la salinité [106]...... | 39 |
| Figure II.7. Structure moléculaire de polyacrylamide (PAM). | 43 |
| Figure II.8. Comportement rhéo-fluidifiant typique des solutions polymères. | 44 |
| Figure II.9. Hydrolyse du polyacrylamide en présence d'agent alcalin (NaOH). | 46 |
| Figure II.10. Comparaison du volume de drainage par injection de saumure et de solution polymérique à viscosité élevée en fonction de la désaturation de l'huile résiduelle. | 49 |
| Figure III.1. Structure moléculaire générale du polymère PAPH [170]. | 58 |
| Figure III.2. Bloc de roche de grès consolidés de Berea (à Gauche), carotte cylindrique prélevée du bloc (à droite) | 61 |
| Figure III.3. Appareil de mesure de tension inter-faciale par goutte tournante (SVT 20, Data Physics) | 64 |
| Figure III.4. Schématisation de la goutte d'huile en équilibre durant la rotation [31]...... | 65 |
| Figure III.5 Configuration de la forme de goutte d'huile selon la valeur de la tension interfaciale à 2000 rpm. À droite (forme Cylindrique) la TIF= $2,7 \times 10^{-3}$ mN/m déterminée par la relation de Vonnegut, à gauche (forme sphérique) la TIF = 5,88 mN/m déterminée par la relation de Young-Laplace..... | 66 |
| Figure III.6 Rhéomètre de Malvern Bohlin (Gemini 150) utilisé pour les mesures de viscosités..... | 68 |

| | |
|---|----|
| Figure III.7. Dispositif (Core Flood) utilisé pour les tests de déplacement de l'huile résiduelle..... | 69 |
| Figure III.8. Schéma simplifié du dispositif (Core Flood) dans lequel sont effectués les tests de déplacements de l'huile résiduelle | 70 |
| Figure IV.1. Représentation de la compatibilité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ /saumure : $\text{Na}_2\text{CO}_3(0,2\%)/\text{saumure}$ (a) et $\text{Na}_2\text{CO}_3(2,0\%)/\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}(0,1\%)/\text{saumure}$ (b) | 76 |
| Figure IV.2. Diagramme de solubilité du système $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ dans la saumure à 51°C | 77 |
| Figure IV.3. Effet de la concentration de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ sur l'évolution du pH en fonction de la concentration de Na_2CO_3 | 78 |
| Figure IV.4. Transition d'une solution micellaire claire du tensioactif $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ à une solution turbide en présence de 2,0% masse de Na_2CO_3 en fonction de la température. | 81 |
| Figure IV.5. Variation de la température du point de trouble en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour la série C_{17}EO_x | 84 |
| Figure IV.6. Variation de la température du point de trouble en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour la série C_{13}EO_x | 84 |
| Figure IV.7. Variation du point de trouble avec le degré d'éthoxylation pour la série C_{13}EO_x en présence de Na_2CO_3 à différentes concentrations..... | 86 |
| Figure IV.8. Variation du point de trouble du surfactant $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ à différentes concentration en fonction de la concentration de Na_2CO_3 | 87 |
| Figure IV.9. Variation du point de trouble de $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ à 0,1% en fonction de la concentration de Na_2CO_3 et en présence du PAPH. | 88 |
| Figure IV.10. Variation du point de trouble de $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ à 0,3% masse en fonction de la concentration de Na_2CO_3 et en présence de PAPH. | 89 |
| Figure IV.11. Variation du point de trouble de $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ à 0,5% masse en fonction de la concentration de Na_2CO_3 et en présence de PAPH..... | 90 |
| Figure IV.12. Effet de la concentration de Na_2CO_3 sur le comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{huile}/\text{saumure}$, $T = 51^\circ\text{C}$, fraction volumique de l'huile (50%). X : concentration massique de Na_2CO_3 | 93 |
| Figure IV.13. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (0,05% masse)/huile /saumure par balayage de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions volumiques de brut : 10% (a). 30% (b) et 50% (c), $T = 51^\circ\text{C}$. X : pourcentage massique de Na_2CO_3 | 95 |
| Figure IV.14. Diagramme d'activité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (0,05%)/ huile/saumure en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions d'huile (10%, 30%, et 50%), $T = 51^\circ\text{C}$ | 96 |
| Figure IV.15. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (0,1%)/ huile/saumure par balayage de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions volumiques d'huile: 10% (a), 30% (b) et 50% (c), $T = 51^\circ\text{C}$. X : pourcentage massique de Na_2CO_3 | 98 |
| Figure IV.16. Diagramme d'activité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (0,1%)/huile /saumure en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions d'huile (10%, 30%, et 50%), $\text{Temp} = 51^\circ\text{C}$ | 99 |

| | |
|--|-----|
| Figure IV.17. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,3\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ par balayage de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions volumiques d'huile : 10% (a), 30% (b) et 50% (c), Temp = 51 °C. X : pourcentage massique de Na_2CO_3 | 100 |
| Figure IV.18. Diagramme d'activité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,3\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions d'huile (10%, 30%, et 50%), Temp = 51 °C..... | 101 |
| Figure IV.19. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,5\%$ masse)/huile/saumure par balayage de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions volumiques d'huile : 10% (a). 30% (b) et 50% (c), Temp = 51 °C. X : pourcentage massique de Na_2CO_3 | 102 |
| Figure IV.20 Diagramme d'activité pour du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,5\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions d'huile (10%, 30%, et 50%), T = 51 °C..... | 103 |
| Figure IV.21. Transition de phases à 51°C par balayage de concentration de Na_2CO_3 pour le system $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,5\%)/\text{huile}/\text{saumure}$. Fraction volumique d'huile : 50%, Type I (0,1% Na_2CO_3), Type III (1,4% Na_2CO_3) et Type II (1,8% Na_2CO_3). | 104 |
| Figure IV.22. Comportement de phase par balayage de concentration de Na_2CO_3 (0,1%-0,5%). Système (A) : 0,1% $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$, Système (B) : 0,1% $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (0,1% masse) /PAPH (0,2%), T = 51 °C..... | 105 |
| Figure IV.23. Diagramme d'activité pour le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,1\%)/\text{PHPA}(0,2\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ en fonction de la concentration de Na_2CO_3 a différentes fractions volumiques d'huile (10%, 30%, et 50%) et T = 51 °C..... | 106 |
| Figure IV.24. Comportement de phase des systèmes : $\text{Na}_2\text{CO}_3(0,3\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ (a), $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,5\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ (b), $\text{Na}_2\text{CO}_3(0,3\%)/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,1\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ (c), $\text{Na}_2\text{CO}_3(0,7\%)/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,3\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ (d), $\text{Na}_2\text{CO}_3(0,9\%)/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,5\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ (e). | 107 |
| Figure IV.25. Diagramme d'activité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{13}\text{EO}_{10}(0,1\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions d'huile (10%, 30%, et 50%), T = 51 °C..... | 108 |
| Figure IV.26. Diagramme d'activité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{13}\text{EO}_{10}(0,1\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions d'huile (10%, 30%, et 50%), Temp = 51 °C..... | 109 |
| Figure IV.27. Diagramme d'activité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{13}\text{OE}_{10}(0,1\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions d'huile (10%, 30%, et 50%), Temp = 51 °C..... | 109 |
| Figure IV.28. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4(0,1\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ par balayage de concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions volumiques d'huile : 10% (a), 30% (b) et 50% (c), T = 51 °C. X : pourcentage massique du Na_2CO_3 | 112 |
| Figure IV.29. Diagramme d'activité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4(0,1\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions volumique d'huile (10%, 30%, et 50%), T = 51 °C. | 113 |
| Figure IV.30. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4(0,3\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ par balayage de concentration de Na_2CO_3 pour | |

| | |
|---|-----|
| différentes fractions volumiques du brut: 10% (a). 30% (b) et 50% (c), T = 51 °C. X : pourcentage massique du Na ₂ CO ₃ | 114 |
| Figure IV.31. Diagramme d'activité du système Na ₂ CO ₃ /C ₁₄₋₁₅ (PO) ₈ SO ₄ (0,3%)/huile /saumure en fonction de la concentration de Na ₂ CO ₃ pour différentes fractions volumique d'huile (10%, 30%, et 50%), T = 51 °C..... | 115 |
| Figure IV.32. Dynamique de la tension interfaciale à 51°C entre l'huile, l'eau dés-ionisée, saumure et la saumure en présence de 0,1% masse de Na ₅ P ₃ O ₁₀ | 118 |
| Figure IV.33. Effet de Na ₅ P ₃ O ₁₀ (0,1% masse) sur la tension interfaciale à 51°C entre l'huile et la saumure en présence des surfactants, C ₁₇ EO ₁₃ , C ₁₄₋₁₅ (PO) ₈ -SO ₄ et SDS à 0,1% masse..... | 119 |
| Figure IV.34. Effet de la concentration de Na ₂ CO ₃ sur le comportement dynamique de la TIF entre l'huile et la saumure à 51°C..... | 120 |
| Figure IV.35. Effet de la concentration de Na ₂ CO ₃ sur le comportement dynamique de la TIF du système Na ₂ CO ₃ /C ₁₇ EO ₁₃ (0,1% masse)/huile/saumure à 51°C..... | 123 |
| Figure IV.36. Evolution de la forme d'une goutte d'huile en fonction du temps lors d'une mesure de la TIF pour le système Na ₂ CO ₃ /C ₁₇ OE ₁₃ (0,1% mass)/huile/saumure à 51 °C: élongation (1-2) suivie d'une rétraction (2-5)..... | 125 |
| Figure IV.37. Effet de la concentration de C ₁₇ EO ₁₃ sur le comportement dynamique de la TIF entre l'eau saumâtre et l'huile à 51°C en absence de Na ₂ CO ₃ | 126 |
| Figure IV.38. Effet de la concentration de C ₁₇ EO ₁₃ sur le comportement dynamique de la TIF entre l'eau saumâtre et l'huile en présence de Na ₂ CO ₃ (1,0% masse) à 51°C. | 127 |
| Figure IV.39. Effet de la concentration de C ₁₇ EO ₁₃ sur le comportement dynamique de la TIF entre l'eau saumâtre et l'huile en présence de Na ₂ CO ₃ (1,8% mass) à 51°C. | 128 |
| Figure IV.40. Effet du degré d'éthoxylation des surfactants non-ioniques sur la variation de la TIF en fonction du temps à 1,0% masse de Na ₂ CO ₃ et 51°C. | 131 |
| Figure IV.41. Mise en évidence d'une variation similaire du point de trouble et de la TIF _{min} en fonction du degré d'éthoxylation des surfactants non-ioniques. | 132 |
| Figure IV.42. Evidence d'un synergisme par la formation d'une couche mixte C ₁₇ EO ₁₃ /RCOO- à l'interface huile/saumure résultant en une réduction de la tension interfaciale transitoire minimale de l'ordre de 10 ⁻¹ à 10 ⁻³ mN/m. | 134 |
| Figure IV.43. Effet de la concentration de Na ₂ CO ₃ sur le comportement dynamique de la tension interfaciale pour le système Na ₂ CO ₃ /C ₁₇ EO ₁₃ (0,1% masse)/PAPH(0,1% masse)/huile /saumure à 51 °C..... | 135 |
| Figure IV.44. Effet de la concentration de Na ₂ CO ₃ sur le comportement dynamique de la tension interfaciale pour le système Na ₂ CO ₃ /C ₁₇ EO ₁₃ (0,1% masse)/PAPH(0,1% masse)/huile /saumure à 51 °C..... | 136 |
| Figure IV.45. Effet de la concentration du polymère PAPH sur le comportement dynamique de la TIF pour le système Na ₂ CO ₃ (1,8% masse)/C ₁₇ EO ₁₃ (0,1% masse)/PAPH/huile/saumure à 51 °C. | 138 |
| Figure IV.46. Effet de la concentration du surfactant C ₁₄₋₁₅ (PO) ₈ SO ₄ sur la variation dynamique de la TIF en absence de Na ₂ CO ₃ à 51°C..... | 139 |
| Figure IV.47. Effet du de la concentration du Na ₂ CO ₃ sur le comportement dynamique de TIF pour le système Na ₂ CO ₃ /C ₁₄₋₁₅ (PO) ₈ SO ₄ (0,1% masse)/huile/saumure à 51°C | 140 |

| | |
|--|-----|
| Figure IV.48. Effet de la concentration de Na_2CO_3 sur le comportement dynamique de la TIF pour le système $\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4(0,1\% \text{ mass})/\text{polymère}(0,2\% \text{ masse})/\text{huile}/\text{saumure}$. | 142 |
| Figure IV.49. Effet de la concentration de Na_2CO_3 sur le comportement dynamique de la TIF pour le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4(0,1\% \text{ masse})/\text{huile}/\text{saumure}$ à 51°C . | 144 |
| Figure IV.50. Comparaison du comportement dynamique de la TIF des surfactants $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$, $\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$ et $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ à leurs concentration optimale respectives en Na_2CO_3 . | 146 |
| Figure IV.51. Représentation schématique des interactions entre les surfactants synthétiques et indigènes des systèmes : $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}(\text{EO})_{13}/\text{huile}/\text{saumure}$ (a), $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4/\text{huile}/\text{saumure}$ (b) et $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4/\text{huile}/\text{saumure}$ (c). | 147 |
| Figure IV.52. Courbes d'écoulement (viscosité vs. aux de cisailment) pour des formulations de 0,15 à 0,50% masse de PAPH avec l'eau de formation en absence de Na_2CO_3 à 51°C . | 150 |
| Figure IV.53. Courbes d'écoulements (viscosité vs. Taux de cisailment) pour des formulations de 0,20 à 0,50% masse de PAPH avec l'eau de formation en présence de 1,0% masse de Na_2CO_3 à 51°C . | 151 |
| Figure IV.54. Courbes d'écoulements (viscosité vs. Taux de cisailment) pour des formulations de 0,20% à 0,50% masse de polymère PAPH avec l'eau de formation en présence de 1,8% masse de Na_2CO_3 à 51°C . | 152 |
| Figure IV.55. Relation entre les pertes de viscosité et la concentration de PPHA dans un intervalle de 1500 et 5000 ppm en absence et en présence du Na_2CO_3 à 51°C . | 153 |
| Figure IV.56. Effet de la concentration du polymère PAPH sure la viscosité des formulations en absence et en présence de 1,0% mass et 1,8% masse de Na_2CO_3 à gradient de 2 s^{-1} . | 154 |
| Figure IV.57. Effet de la concentration du polymère PAPH sur la viscosité des formulations en absence et en présence de 0,3% masse des surfactants $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ et $\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$ avec de la saumure à 1,0% masse et 1,8% masse de Na_2CO_3 . | 157 |
| Figure IV.58. Test de déplacement A1 (Berea) : 1-injection de Saumure, 2-injection du bouchon ASP $\text{Na}_2\text{CO}_3(1,8\%)/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,3\%)/\text{PAPH}(0,25\%)$, 3-injection de solution de polymère (0,19%), 4- injection de solution de polymère (0,14%), 5-injection de solution de polymère (0,09%), 6-injection de saumure. | 162 |
| Figure IV.59. Test de déplacement A2 (Berea) : 1-injection de saumure, 2-injection du bouchon ASP $\text{Na}_2\text{CO}_3(1,0\%)/\text{C}_{14-15}\text{POSO}_4(0,3\%)/\text{PAPH}(0,20\%)$, 3-injection de solution de polymère (0,19%), 4- injection de solution de polymère (0,14%), 5-injection de solution de polymère (0,09%), 6-injection de saumure. | 163 |
| Figure IV.60. Photos de différentes sections de la roche avant et après les tests de déplacement A1 et A2. | 164 |
| Figure IV.61. Test de déplacement B1 (Bentheimer) : 1-injection de saumure, 2-injection du bouchon ASP $\text{Na}_2\text{CO}_3(1,8\%)/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,3\%)/\text{PAPH}(0,25\%)$, 3-injection de solution de polymère (0,19%), 4- injection de solution de polymère (0,14%), 5-injection de solution de polymère (0,09%), 6-injection de saumure. | 165 |
| Figure IV.62 Test de déplacement B2 (Bentheimer) : 1-injection de saumure, 2-injection du bouchon ASP $\text{Na}_2\text{CO}_3(1,0\%)/\text{C}_{14-15}(\text{PO})\text{SO}_4(0,3\%)/\text{PAPH}(0,20\%)$, 3-injection de | |

| | |
|--|-----|
| solution de polymère (0,19%), 4- injection de solution de polymère (0,14%), 5- injection de solution de polymère (0,009%) 6-injection de saumure. | 166 |
| Figure IV.63. Profils de pressions des tests A ₁ , A ₂ , B ₁ et B ₂ durant les différentes séquences d'injections. | 168 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|-----|
| Tableau III.1. Structures moléculaire des surfactants sélectionnés dans l'étude..... | 57 |
| Tableau III.2. Composition minéralogique quantitative et qualitative obtenue par analyse DRX des roche sélectionnées pour le test déplacement de l'huile résiduelle..... | 60 |
| Tableau III.3. Propriétés principales des carottes de roche utilisées dans les tests de déplacement | 62 |
| Tableau IV.1. Composition de l'eau de formation..... | 74 |
| Tableau IV.2. Description générale du réservoir et de l'huile..... | 74 |
| Tableau IV.3. Point de trouble (PT) des surfactants $C_{13}EO_x$ et $C_{17}EO_x$ à 0,1% masse dans l'eau de formation, HLB : hydrophile-lipophile balance..... | 82 |
| Tableau IV.4. Détails du segment linéaire de la variation du point de trouble des séries $C_{13}EO_x$ et $C_{17}EO_x$ à 0,1% masse en fonction de la concentration de Na_2CO_3 | 85 |
| Tableau IV.5. Détails du segment linéaire de la variation du point de trouble de $C_{17}EO_{13}$ à 0,1% masse en fonction de la concentration du Na_2CO_3 et en présence de PAPH. | 91 |
| Tableau IV.6. Détails du segment linéaire de la variation du point de trouble de $C_{17}EO_{13}$ à 0,3% masse en fonction de la concentration du Na_2CO_3 et en présence de PAPH. | 91 |
| Tableau IV.7. Détails du segment linéaire de la variation du point de trouble de $C_{17}EO_{13}$ à 0,5% masse en fonction de la concentration du Na_2CO_3 et en présence de PAPH. | 91 |
| Tableau IV.8. Intervalle des salinités optimales de Na_2CO_3 (ΔC) de la région type III pour différente fraction volumiques d'huile (10%, 30%, et 50%) et de concentration de $C_{17}EO_{13}$ (0,05, 0,1, 0,3, et 0,5%)..... | 99 |
| Tableau IV.9. Intervalle des salinités optimales de Na_2CO_3 (ΔC) de la région type III à différente fraction volumiques de l'huile (10%, 30%, et 50%) et de concentration des surfactants $C_{14-15}(PO)_8SO_4$ et $C_{17}EO_{13}$ (0,1 et 0,3% masse)..... | 116 |
| Tableau IV.10. Tension interfaciale transitoire minimale (TIF_{min}) et tension interfaciale à l'équilibre (TIF_{eq}) à 51°C du système Na_2CO_3 /huile/saumure pour différentes concentrations de Na_2CO_3 | 121 |
| Tableau IV.11. Tension interfaciale transitoire minimale (TIF_{min}), à l'équilibre (TIF_{eq}) et temps du régime transitoire τ (autour de 10^{-3} mN/m) à différente concentration de Na_2CO_3 pour le système $Na_2CO_3/C_{17}EO_{13}$ (0,1% masse)/huile/saumure à 51 °C..... | 124 |
| Tableau IV.12. Tension interfaciale transitoires minimale (TIF_{min}) et tension interfaciales à l'équilibre (TIF_{eq}) et temps de transition (τ) à différentes concentration de $C_{17}EO_{13}$ en présence de 1,0 et 1,8% masse de Na_2CO_3 | 127 |
| Tableau IV.13. Transition minimale de la tension interfaciale (TIF_{min}) et tension interfaciale à l'équilibre (TIF_{eq}) des surfactants $C_{17}EO_{13}$ et $C_{13}EO_x$ (0,1% masse) en présence de 1,0% masse en Na_2CO_3 et 51 °C..... | 131 |
| Tableau IV.14. Valeurs de TIF_{min} , TIF_{eq} et τ à différentes concentration de Na_2CO_3 pour le système $Na_2CO_3/C_{17}EO_{13}$ (0,1% masse)/huile/saumure, $Na_2CO_3/ C_{17}EO_{13}$ (0,1% masse)/PAPH(0,1% masse)/huile/saumure et $Na_2CO_3/C_{17}EO_{13}$ (0,1% masse)/PAPH (0,2% masse)/huile/saumure à 51 °C..... | 137 |

| | |
|--|-----|
| Tableau IV.15. Tensions interfaciales transitoires minimales (TIF_{min}) et à l'équilibre (IFT_{eq}) à différentes concentration de Na_2CO_3 pour le système $Na_2CO_3/C_{14-15}(PO)_8SO_4$ (0,1% masse)/huile/saumure à 51 °C..... | 141 |
| Tableau IV.16. Tension interfaciales transitoires minimales (TIF_{min}) et à l'équilibre (TIF_{eq}) à différentes concentration de Na_2CO_3 pour le système $Na_2CO_3/C_{14-15}(PO)_8SO_4$ (0,1% masse)/PAPH(0,2% masse)/huile/saumure à 51 °C..... | 143 |
| Tableau IV.17. Transition minimale de la tension interfaciale (TIF_{min}) et tension interfaciale à l'équilibre (TIF_{eq}) à différentes concentration de Na_2CO_3 pour le système $Na_2CO_3/C_{12}H_{25}SO_4$ (0,1% masse)/huile/saumure..... | 145 |
| Tableau IV.18. Détails des courbes de tendance de la variation des pertes de viscosité en fonction de la concentration de PAPH (0,15 – 0,50% masse) pour 0,0%, 1,0% et 1,8% masse de Na_2CO_3 | 153 |
| Tableau IV.19. Détails des courbes de tendance de la variation de la viscosité en fonction de la concentration de PAPH (0,05 – 0,50% masse) pour 0,0%, 1,0% et 1,8% masse de Na_2CO_3 | 155 |
| Tableau IV.20. Valeurs de viscosité apparente (Pa.s) pour un gradient de vitesse de $2 s^{-1}$ pour différentes formulations avec l'eau de formation en présence de Na_2CO_3 pour différentes concentrations de PAPH. | 155 |
| Tableau IV.21. Paramètres de perméabilité et de saturation initiale en saumure et en huile des carottes..... | 160 |
| Tableau IV.22. Paramètres du bouchon Alcalin-Surfactant-Polymère injecté pour chaque expérience. Les concentrations sont en pourcentage massique. | 160 |
| Tableau IV.23. Facteurs des récupérations secondaires et tertiaires et saturation résiduelle d'huile initiale et finale des tests de déplacements A_1 , A_2 , B_1 et B_2 | 167 |

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

ASP : Alcalin-Surfactant-Polymère
CEOR : Chemical Enhanced Oil Recovery
CMC : Concentration Micellaire Critique
EO : unité d'Oxyde d'Ethylène
FR : Facteur de Récupération
HLB : Balance Hydrophile-Lipophile
PO : unité de d'Oxyde de Propylène
PT : Point de Trouble
PAPH : Polyacrylamide partiellement hydrolysé
RAP : Récupération Assistée du Pétrole
rpm : révolution par minute
TIF : Tension Interfaciale
TS : Tension Superficielle
K : perméabilité en milli Darcy (md)
 K_{ro} : perméabilité relative de l'huile en milli Darcy (md)
 K_{rw} : perméabilité relative de l'huile en milli Darcy (md)
M : mobilité de deux phases non miscibles
 N_{ca} : nombre capillaire
 P_c : pression capillaire (Pa)
 P_o : pression capillaire en phase huileuse (Pa)
 P_w : pression capillaire en phase aqueuse (Pa)
Q : débit (cm^3/min)
r : rayon de courbure de la tension interfaciale (m)
 S^* : concentration massique optimale de la salinité (% masse)
 S_o : saturation de la phase huileuse
 S_w : saturation de la phase aqueuse
 S_{io} : saturation initiale en huile
 S_{irw} : saturation irréductible en eau
 S_{ro} : saturation résiduelle en huile
 S_{rw} : saturation résiduelle en eau
 S_{fo} : saturation finale en huile

S_{fw} : saturation finale en eau
 V_o : vitesse moyenne de l'huile (cm^3/min)
 V_w : vitesse moyenne de l'eau (cm^3/min)
 v_o : volume d'huile (cm^3)
 v_w : volume d'eau (cm^3)
 VP : volume poreux (cm^3)
 γ : tension interfaciale (mN/m)
 γ_{os} : tension interfaciale entre la phase huileuse et la roche (mN/m)
 γ_{ow} : tension interfaciale entre la phase aqueuse et huileuse (mN/m)
 γ_{ws} : tension interfaciale entre la phase aqueuse et la roche (mN/m)
 γ_{om} : tension interfaciale entre la phase huileuse et la microémulsion (mN/m)
 γ_{wm} : tension interfaciale entre la phase aqueuse et la microémulsion (mN/m)
 γ_{ow} : tension interfaciale entre la phase huileuse et la phase aqueuse (mN/m)
 Θ : angle de contact (radians)
 ω : vitesse de cisaillement (s^{-1})
 ρ : masse volumique (g/cm^3)
 μ : viscosité apparente (Pa.s)

INTRODUCTION

L'un des principaux objectifs des compagnies pétrolières ces derniers temps, est d'optimiser le facteur de récupération du pétrole brut à partir des champs pétroliers matures déjà existants. La raison est qu'il est de plus en plus difficile de mettre à jour de nouveaux gisements pétrolifères exploitables. La plupart des bassins sédimentaires susceptibles de contenir des hydrocarbures exploitables étant déjà été découverts ou bien se trouvent dans des régions environnementales sensibles (par exemple l'arctique ou bien l'antarctique). D'autre part, les moyens d'extraction des hydrocarbures non conventionnels tels que les huiles extrêmement visqueuses ainsi que les huiles de schistes sont controversées soit d'un point de vue impact environnemental ou à cause des procédés considérés comme très énergivores [1].

Lors du premier forage d'un puits de production d'un réservoir, un gradient de pression se crée entre la surface (puits) et la matrice de la roche poreuse générant ainsi la force motrice du déplacement du pétrole vers le puits producteur à travers les interconnexions poreuses du réservoir. Cependant, ce type de récupération primaire est éphémère car une déplétion de pression s'ensuit affectant le débit de production du pétrole brut. Selon la pression initiale et la compressibilité du fluide, le rendement de production d'un réservoir par simple gradient de pression est souvent inférieur à 20% de l'huile en place [2].

Les techniques conventionnelles de récupération secondaire du pétrole qui consistent généralement à maintenir la pression au niveau du réservoir par injection cyclique de gaz ou bien d'eau, permettent dans les meilleurs cas et selon le type et les conditions du gisement de récupérer un tiers (33%) du volume total du pétrole brut présent au sein de la roche réservoir [3]. Dès qu'un gisement entre en déplétion ou atteint ses limites économiques lors des deux premières phases de production (primaire et secondaire), il est considéré comme étant un gisement "mature". Si un tiers du pétrole brut piégé dans les gisements matures est récupéré grâce aux techniques de récupération assistées du pétrole (*Enhanced Oil Recovery*), les réserves mondiale exploitables seront doublées [4]. Ceci permettrait d'assurer la consommation d'énergie mondiale d'une part,

et de fournir le temps nécessaire à de nouvelles énergies alternatives d'émerger d'autre part.

Après les opérations de récupération conventionnelle qui contribuent à récupérer l'huile "mobilisable" dans le réservoir, une quantité d'huile résiduelle reste piégée dans la roche à cause des forces capillaires ainsi que d'un balayage insuffisant du réservoir. Pour pouvoir déplacer ces hydrocarbures restants, il est nécessaire d'utiliser des procédés de récupération assistée du pétrole (RAP) pour vaincre ces effets ou les diminuer [3].

La RAP, consiste à injecter une substance qui n'est pas présente dans le réservoir. Il existe trois principales catégories; thermique par injection de source de chaleur, injection de gaz miscible/non miscible et enfin chimique, chacune de ces catégorie comprend des procédés individuels [2, 5]. Les critères de sélection d'une catégorie par rapport à une autre a été largement abordée par de nombreux chercheurs [6-9] incluant la caractérisation du réservoir en question, les limitations techniques et la viabilité économique.

La récupération assistée par la méthode chimique dont fait l'objet cette présente thèse, représente 12% de la part des méthodes EOR les plus utilisées et ce chiffre est en constante augmentation [10]. Ce procédé, consiste à injecter des substances chimiques à une certaine concentration dans le réservoir : soit des polymères, des tensioactifs, des agents alcalins ou bien des différentes combinaisons de ces trois substances. Le mécanisme de mobilisation de l'huile résiduelle piégée dans la matrice poreuse de la roche réservoir par la méthode chimique dépend sensiblement des substances chimiques injectées et qui a pour effet la réduction de la tension interfaciale, l'amélioration du rapport de mobilité (élimination de la digitation visqueuse) entre le brut et la phase aqueuse ainsi que l'altération de la mouillabilité des roches constituant le réservoir. En d'autres termes, les mécanismes de mobilisation de l'huile ciblée par une récupération assistée par voie chimique peuvent être microscopiques et/ou macroscopiques.

Le procédé de récupération assistée par la combinaison des trois agents chimiques Alcalin-Surfactant-Polymère (ASP) représente un très grand potentiel. Ce procédé cible un rendement de récupération dépassant les 60% à l'échelle du réservoir [11]. Cependant et malgré les efforts d'un bon nombre de chercheurs, les mises en œuvre s'articulant autour de la récupération du pétrole par injection de fluide ASP demeure assez complexe et le succès d'une telle opération doit être minutieusement évalué à l'échelle du laboratoire.

Le principal objectif de cette présente thèse est de développer une formulation de fluide complexe à base d'agent alcalin, de surfactant et de polymère en vue de son application pour la récupération assistée d'un réservoir en déplétion de production.

Cette thèse comprend principalement deux parties :

- Une partie théorique qui présente une synthèse bibliographique sur l'état de l'art des techniques de récupération assistée du pétrole et le contexte de l'étude
- Une partie expérimentale subdivisée en cinq étapes :
 - I) la première consiste à évaluer la compatibilité des agents chimiques avec les conditions des réservoirs (température et salinité) à travers des diagrammes de solubilisation et des mesures du point de trouble, ce qui va permettre surtout dans un premier temps de mettre en évidence l'enjeu de la structure des agents chimiques (plus spécialement les surfactants) sur la compatibilité mais aussi une présélection de ces derniers pour les étapes suivantes.
 - II) criblage et optimisation de la concentration de l'agent alcalin à différentes concentrations de surfactant par une étude de comportement de phase et de développement des diagrammes d'activité (détermination des régions type I, type II et Type III).
 - III) étude de la dynamique de la tension interfaciale entre la phase aqueuse et l'huile. Dans cette partie nous mettrons en évidence l'effet de la structure des tensioactifs sur les interactions synergétiques entre les molécules des surfactants synthétiques et les surfactants produit *in-situ* résultants en des tensions interfaciales de transitions minimales. Dans cette partie, nous verrons aussi l'effet de l'ajout du polymère sur la dynamique de la tension interfaciale.
 - IV) l'effet de l'ajout et de concentration de l'agent alcalin ainsi que des surfactants sur les courbes d'écoulement (la viscosité) des solutions de polymère.
 - V) et enfin la dernière partie sera consacrée à des tests de déplacement de l'huile résiduelle sur la roche réservoir afin d'évaluer les performances des fluides complexes formulés en terme de récupération additionnelle d'huile.

Cette thèse est achevée par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats ainsi que les perspectives et recommandations pour la continuité de l'étude.

CHAPITRE I: CONTEXTE ET ETAT DE L'ART

I.1. La Récupération Assistée du Pétrole (RAP)

La production d'un gisement pétrolier se déroule généralement en trois étapes, dont les deux premières étapes permettent de récupérer un tiers (33%) des hydrocarbures en place. La première étape de production (récupération primaire), débute lors du premier forage du puits où un gradient de pression se crée entre le réservoir (pression élevée) et la surface du puits qui avoisine la pression atmosphérique, cette différence de pression constitue la force motrice permettant l'ascension du pétrole ou du gaz vers les puits producteurs. Généralement, la récupération des hydrocarbures en phase primaire est souvent assistée par des pompes de surface. Au bout d'un certain temps de production, la différence des pressions s'affaiblit pour atteindre une limite ne pouvant plus assurer la production des hydrocarbures par un drainage naturel. Généralement le débit de production diminue lorsque la pression du réservoir devient inférieure à une certaine valeur critique. Le taux de récupération en phase primaire dépend des pressions initiales ainsi que la viscosité et la compressibilité des fluides, Il est généralement compris entre 5 et 20 % du volume total de l'huile présente dans le réservoir [2].

Afin de maintenir un rendement de production continu des hydrocarbures, il est nécessaire de maintenir le gradient de pression par injection de gaz ou d'eau, dans ce cas le réservoir entre dans une phase de récupération secondaire. Au-delà du maintien de la pression, l'injection de gaz ou d'eau contribuent aussi à balayer le plus de surface possible de la roche réservoir, le mécanisme de récupération est relatif à un déplacement bi-phasique immiscible et le balayage est dépendant de la perméabilité de la roche [2]. De manière générale, l'injection des substances (gaz ou eau) se fait de manière cyclique, la seconde phase de production atteint ses limites technico-économiques lorsque le rapport fluide injecté/pétrole produit devient trop important. La phase secondaire cible une récupération additionnelle moyenne d'huile de 10 à 15% soit un rendement de production de 35% du volume totale d'huile présente [12].

Le rendement de production relativement faible par la technique de la récupération secondaire résulte généralement des caractéristiques intrinsèques du réservoir, tels que les

propriétés hétérogènes du réservoir qui perturbent l'écoulement des fluides (roche fracturée, couches sédimentaires ayant un grand contraste de perméabilité ou bien imperméable), condition non favorable de la mouillabilité de la roche et enfin présence de forces capillaires [13]. La récupération tertiaire ou récupération assistée cible les deux tiers de l'huile résiduelle inaccessible ou non mobilisable par les techniques conventionnelles et par conséquent d'augmenter les réserves d'hydrocarbures récupérables tout en maintenant une production viable économiquement.

I.2. Les Techniques de Récupération Assistée

La récupération assistée du pétrole consiste à injecter des substances qui généralement ne sont pas naturellement présentes dans le réservoir. Les techniques de récupération assistée sont classées en trois grandes catégories selon la nature des substances et le mécanisme de récupération du pétrole, chacune de ces techniques comprend des procédés individuels [2, 5].

I.2.1. Les Procédés thermiques

Ces procédés consistent à injecter une source thermique (de la chaleur) au niveau du réservoir, le support de cette source de chaleur peut être soit sous forme d'un courant de gaz ou d'eau à haute température ou par combustion *in-situ*. Le principal mécanisme de récupération par la méthode thermique est principalement lié à la réduction de la viscosité de l'huile en augmentant la température afin de faciliter son écoulement à travers le système poreux de la roche. Cette méthode vise surtout à maximiser le rendement de production des huiles très visqueuses et lourdes [14]. Elle devient d'autant plus énergivore pour les hydrocarbures légers car l'ampleur de la réduction de la viscosité des huiles légères par rapport aux lourdes est nettement plus faible et par conséquent cette technique est moins efficace pour le pétrole léger.

I.2.2. Injection de gaz

Ce procédé consiste à injecter du gaz miscible avec le pétrole. Le gaz le plus souvent utilisé est le gaz carbonique (CO₂) car il est miscible avec l'huile à des pressions et

températures relativement faibles, mais il peut être aussi de l'azote selon la disponibilité de la source. Le mécanisme de récupération de l'huile résiduelle par injection de gaz miscible est surtout lié à la réduction de la tension interfaciale entre l'huile et le fluide pousseur (le gaz miscible), autrement dit un déplacement microscopique. Les problèmes les plus souvent rencontrés dans cette technique sont liés à la digitation visqueuse résultant du faible balayage du réservoir due à la grande différence de viscosité et de densité des fluides (l'huile et le gaz) [15-17]. D'un autre côté, l'opération d'injection de gaz tel que le CO₂ peut causer des problèmes de corrosion des pipes et des puits de production par conséquent des dispositions spéciales de prévention doivent être prises en considération [18].

I.2.3. La méthode chimique

Cette technique concerne l'injection au niveau du réservoir de l'eau contenant des additifs chimiques. Selon la nature de ces derniers, la récupération assistée par voie chimique permet de réduire la tension interfaciale (généralement les agents de surface et les agents alcalins) ainsi que le rapport de mobilité (ajout de polymère) entre l'eau injectée et l'huile résiduelle, ainsi le mécanisme de déplacement est microscopique et/ou macroscopique. La méthode chimique a été considérablement développée comme moyen de récupération assistée à partir des années 1960s [19]. Les premiers projets d'études se sont focalisés sur l'injection de solutions de polymère afin de réduire le rapport de mobilité et d'augmenter le balayage des réservoirs et ont été rapidement suivi par l'ajout de surfactants [20] dans le but de réduire la tension interfaciale entre l'huile et l'eau. Un peu plus tard, l'addition des agents alcalins ont été considérés afin de réduire l'adsorption des tensioactifs sur la roche réservoir et aussi une production substantielle de tensioactifs *in-situ* avec les huiles acides [21]. L'agent alcalin permet aussi de contrôler la salinité pour assurer une tension interfaciale minimale. L'injection simultanée Alcalin-Surfactant-Polymère (ASP) permet de combiner les avantages des trois agents et par conséquent d'augmenter le rendement de production de manière effective [22-24] avec un coût de production par baril estimé à 2,42 USD. La clé du succès de la récupération assistée par la méthode chimique est la sélection, la formulation ainsi que l'évaluation des performances des fluides ASP à l'échelle laboratoire.

I.3. Critères pour la sélection de la récupération assistée par voie chimique

Les mécanismes qui s'articulent autour de la récupération du pétrole par l'injection d'un fluide Alcalin-Surfactant-Polymère sont assez complexes et la formulation doit être minutieusement élaborée à l'échelle du laboratoire en prenant en considération les caractéristiques du réservoir ciblé. Plusieurs paramètres intrinsèques au réservoir peuvent influencer le choix des agents chimiques ainsi que la formulation du fluide complexe ASP, les plus importants sont sans doute la salinité et la température de formation du réservoir [6-9]. Ces paramètres sont principalement les suivants :

➤ ***La minéralogie de la roche réservoir (présence d'argile)*** : l'application de la récupération assistée par la méthode chimique est préférable sur des réservoirs contenant des roches de type Sandstone (grés consolidés) à celle des réservoirs carbonatés. Ceci, est dû à la perte des surfactants de type anioniques (les plus utilisés en RAP) par une adsorption excessive sur les roches carbonatées. Les tensioactifs ayant une faible adsorption tels que les cationiques sont souvent excessivement chers. D'autre part, les roches carbonatées contiennent souvent des anhydrites qui forment des précipités en contact d'agent alcalin menant à un endommagement de la perméabilité. Par conséquent, la présence d'argile sur la roche réservoir doit être faible pour une application optimale de la récupération assistée.

➤ ***La perméabilité de la roche réservoir*** : une perméabilité élevée de la roche est nettement plus favorable pour une RAP par voie chimique surtout en présence de polymère. Les roches de formation de faible perméabilité présentent une efficacité d'injectivité faible mais aussi des problèmes de rétention. Ceci, est simplement dû à la taille moléculaire des polymères qui ralentissent l'écoulement du fluide. Malgré que Taber et al [7] ont démontré qu'une efficacité optimale du procédé ASP est obtenue sur des roches ayant une perméabilité supérieure à 10 mD, la perméabilité moyenne des projets alcalin-surfactant (AS) et alcalin-surfactant-polymère (ASP) à l'échelle du gisement est respectivement de 450 mD et 800 mD.

➤ ***Le type et la composition du pétrole***: généralement le procédé de récupération par injection d'alcalin-surfactant vise des huiles ayant une viscosité inférieure à 35 cp [7, 8]. La plupart des projets ASP en Chine ont été réalisés sur des huiles avec une viscosité aux

alentours de 10 cp et pouvant atteindre des viscosités maximales de 70 cP. Cependant, il existe un intérêt croissant de l'injection des solutions de polymère pour les huiles lourdes d'une viscosité allant jusqu'à 2000 cp [25, 26]. Des recherches ont aussi évalué la contribution de l'ajout des agents alcalins pour la récupération des huiles visqueuses [27]. Ces récentes recherches ouvrent en effet de nouvelles perspectives sur l'application de la récupération assistée par voie chimique à un grand nombre de types d'huiles. D'autre part, l'acidité du pétrole est un facteur important à prendre en considération. L'acidité de l'huile favorise la saponification par réaction avec l'agent alcalin, plus l'acidité est grande et plus la faisabilité de la réaction est importante pour de faibles concentrations d'alcalin ; l'acidité minimale pour une bonne efficacité de l'agent alcalin rapportée par Chang et al [28] est de 0,3 mg KOH/g d'huile.

➤ **Salinité et dureté de l'eau de formation du réservoir (saumure) :** la salinité est l'un des principaux facteurs qui déterminent le choix et la concentration des agents chimiques lors du développement d'un fluide complexe ASP. La majorité des formulations des fluides ASP ont été réalisées avec une eau de formation ayant une salinité égale ou inférieure à 10 000 ppm. La concentration en sels et la dureté selon Al-Baharet al. [9] sont respectivement de 50 000 et 1000 ppm. La forte présence des cations divalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}), autrement dit la dureté de l'eau, peut toutefois être contournée par l'ajout d'un agent de chélation ou bien par adoucissement de l'eau.

➤ **Température du réservoir :** la stabilité des agents chimiques utilisés pour la récupération assistée et plus spécialement des surfactants et des polymères dépend fortement de la température de formation du réservoir. Selon Taber et al. [7, 8], la température du réservoir pour une éventuelle application du procédé ASP ne doit pas dépasser 93 °C, mais la température moyenne des réservoirs sujets à un procédé alcalin-surfactant et de polymère est respectivement de 27 et 60 °C [7]. Cependant, les fournisseurs de polymères sont plus optimistes et suggèrent que l'injection de polymère peut s'opérer à des températures supérieures à 120 °C. La température de gisement pétrolier de Daqing en Chine (l'un des principaux sujets à une procédure de RAP par ASP) est de 45 °C, quelques autres projets ont été conduits sur des gisements ayant une température maximale de 80 °C dans le même pays. Avec les avancées récentes en termes de nouveaux surfactants et polymères, les réservoirs ayant une température et salinité élevées sont pris en considération pour des éventuelles applications de ASP [29, 30].

I.4. Mécanismes Physiques Liés à la Récupération Assistée du Pétrole

Après la récupération secondaire, une quantité d'huile (saturation résiduelle) reste piégée dans le réservoir. La roche-réservoir peut avoir une affinité avec le pétrole ou avec l'eau plus ou moins marquée selon la composition et la nature de la roche. Une représentation simplifiée (Figure I.1) de cette situation implique la présence d'une surface solide (la roche), ainsi que de deux fluides immiscibles (phase aqueuse et phase organique). Certaines quantités d'huile restent sur la paroi des pores, d'autres bloquent certains pores complètement ou partiellement avec l'apparition de chemins préférentiels.

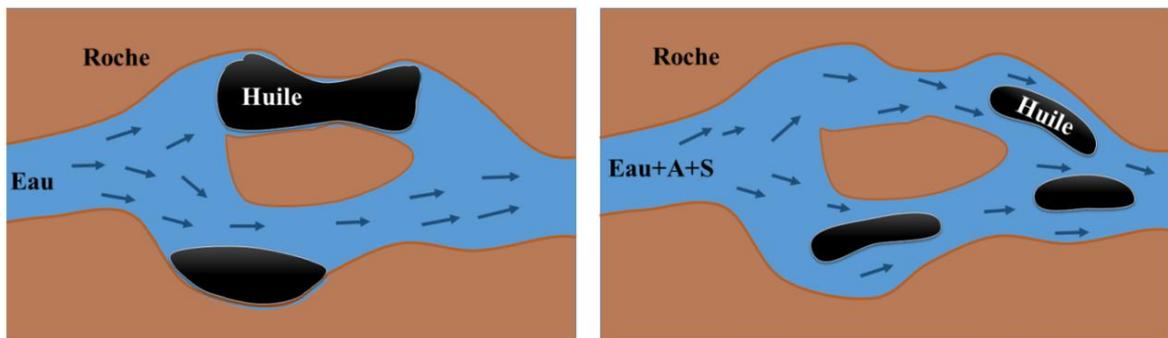


Figure I.1. Schéma représentatif du piégeage de l'huile par les forces capillaires à l'échelle des pores de la roche-réservoir. À gauche, l'huile résiduelle après une récupération secondaire par injection d'eau. À droite, récupération assistée par injection de fluide complexe

La récupération tertiaire peut intervenir au niveau des pores en agissant sur les équilibres entre la mouillabilité de la roche, les forces capillaires (dépendant des tensions interfaciales entre les phases) qui tendent à piéger l'huile, et les forces visqueuses qui contribuent à la mobiliser afin de diminuer cette saturation résiduelle. La compréhension des phénomènes de piégeage et d'écoulement diphasiques dans un milieu poreux est nécessaire pour optimiser les processus de récupération assistée du pétrole.

I.4.1. Déplacement microscopique de l'huile résiduelle : Forces capillaires

Les principales grandeurs physiques liées aux forces capillaires sont la tension interfaciale et la mouillabilité :

I.4.1.1. La Tension interfaciale (TIF)

On parle de tension interfaciale (TIF), lorsqu'un système est généralement constitué de deux phases immiscibles (liquide-liquide), dans le cas contraire (par exemple liquide-gaz) on parle souvent de tension superficielle (TS). La TIF ou TS, sont définies comme étant l'excès d'énergie libre par unité de surface dans l'approche thermodynamique, exprimé en J/m^2 . La définition équivalente, est qu'il existe une certaine contrainte en tension au voisinage de la tension superficielle ou interfaciale, par conséquent il est admis que la TIF ou TS peuvent s'exprimer aussi en force par unité de longueur (N/m) [31]. D'un point de vue qualitatif, la tension interfaciale (γ) est la force de tension appliquée par les molécules placées au sein d'un fluide sur les molécules qui sont placées à sa surface du fait de la différence entre les forces de cohésion sur chaque catégorie de molécules. En effet, une molécule au sein du fluide bénéficie des attractions de toutes ses voisines, alors qu'une molécule située à la surface est soumise seulement aux forces d'attraction sous-jacentes, soit la moitié des forces. Les forces d'attraction augmentent en même temps que la tension interfaciale.

De nombreuses techniques de mesure de la tension interfaciale ont été mises au point, la plus répandue pour les mesures des tensions interfaciales très faibles entre l'huile et les solutions aqueuses de surfactant ; est la méthode de la goutte tournante ou pendante. Quel que soit la méthode, l'équation générale (I.1) de Young-Laplace [32] est à la base de chaque technique de mesure.

$$P_o - P_w = 2\gamma/r \quad (I.1)$$

où P_o et P_w , représentent respectivement les pressions dans les deux phases immiscibles (eau-huile), r est le rayon de courbure de l'interface en assumant une géométrie sphérique de la goutte d'huile, et γ la tension interfaciale.

La tension interfaciale entre l'huile et l'eau varie selon les caractéristiques de l'huile (densité, acidité...etc.) ainsi que du pH et la salinité de l'eau de formation du réservoir (saumure). La TIF entre l'huile et la saumure sans additifs chimiques, varie entre 15 et 30 mN/m. Des études systématiques [33-35] ont démontré que la tension interfaciale

doit être réduite aux environs de 10^{-2} à 10^{-3} mN/m pour un déplacement efficace de l'huile résiduelle à l'échelle microscopique. Ceci est possible par à ajout de tensioactifs ou d'agents alcalins et de tensioactifs de manière simultanée.

I.4.1.2. La mouillabilité

Par définition, la mouillabilité est l'habilité d'un fluide à s'étaler ou adhérer à une surface solide en présence d'autres fluides immiscibles [36]. En d'autres termes, la mouillabilité définit l'affinité entre une phase liquide et une phase solide. Plusieurs paramètres peuvent influencer la mouillabilité d'un système tri-phasique constitué d'huile-saumure-roche (Figure I.2) tels que la minéralogie de la roche réservoir, la composition de l'huile et de l'eau, la saturation initiale en eau ainsi que la température.

L'un des principaux paramètres de quantification de l'affinité (mouillabilité) entre une phase solide à savoir la roche-réservoir et une phase liquide est l'angle de contact θ . Supposons une goutte d'huile en contact d'un substrat (surface d'une roche-réservoir) entourée d'eau tel que représenté dans la figure I.2, si l'angle de contact entre la goutte d'huile et la surface solide est inférieur à 90° , on dit que la roche mouille à l'eau, dans le cas contraire (supérieur à 90°) la roche mouille à l'huile.

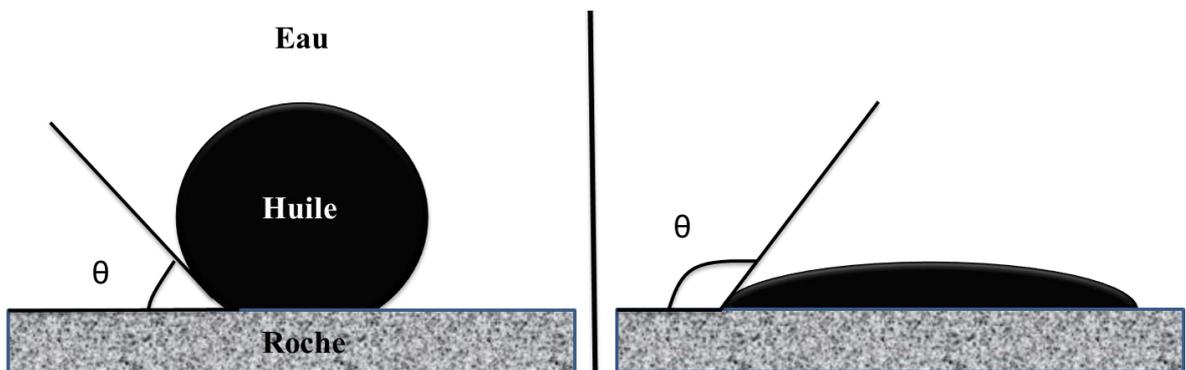


Figure I.2. Deux gouttes d'huile dans l'eau. A gauche, roche-réservoir qui mouille à l'eau (hydrophile), à droite roche-réservoir qui mouille à l'huile.

L'angle de contact θ est déterminé à l'équilibre par l'équation (I.2) de la balance des forces qui est reliée aux tensions interfaciales entre l'eau et l'huile (γ_{ow}), l'eau est le substrat (γ_{ws}) et l'huile est le substrat (γ_{os}) tel qu'illustré par la figure (I.3).

$$\gamma_{ow} \cos \theta = \gamma_{os} - \gamma_{ws} \tag{I.2}$$

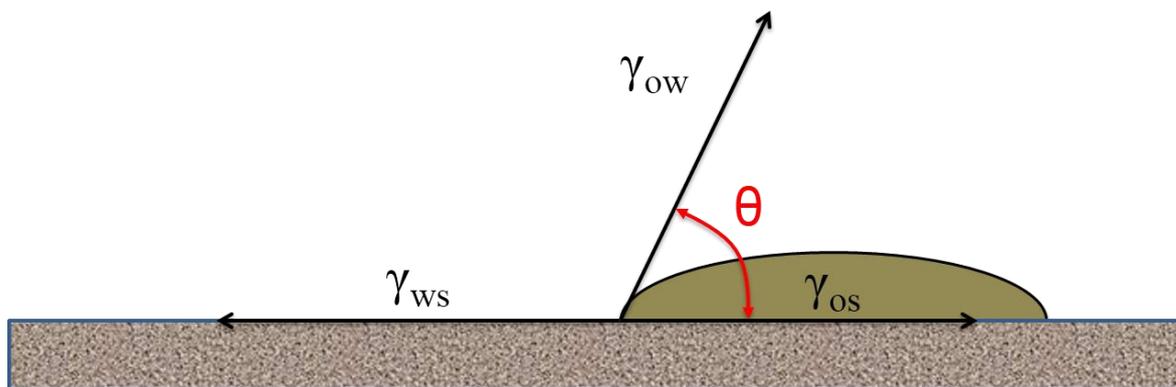


Figure I.3. Equilibre des forces lié à la tension interfaciale dans un système tri-phasique eau-huile-roche.

Il est important de rappeler que l'angle de contact permet de définir la mouillabilité d'une surface restreinte de la roche. Cependant, la minéralogie ainsi que les propriétés d'adsorption sont souvent hétérogènes au sein de la roche-réservoir, par conséquent la mouillabilité ne peut être homogène le long du réservoir et dans ce cas la roche réservoir présente une mouillabilité moyenne. A cet effet, deux principales techniques de mesure de la mouillabilité moyenne d'un échantillon de roche-réservoir ont été introduites ; la première étant la méthode Amott [37], et La seconde technique, étant la méthode USBM (*United States Bureautique of Mine*). Ces deux méthodes sont basées sur des séquences d'imbibition spontanée suivie d'un déplacement forcé [38].

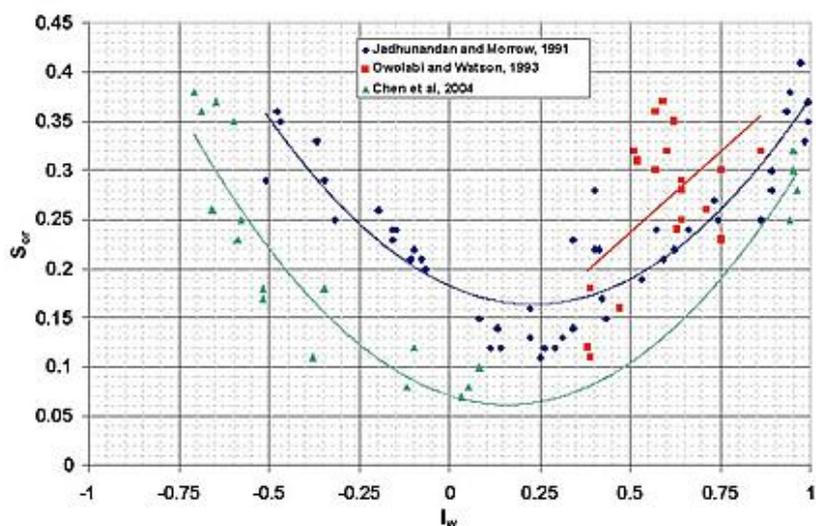


Figure I.4. Courbe de désaturation de l'huile résiduelle sur une roche de grés en fonction de l'index de mouillabilité Amott. $I < 0$; une roche qui mouille à l'huile. $I = 0$; Roche de mouillabilité mixte. $I > 0$; Roche qui mouille a l'eau. Courbes générées par [43].

Plusieurs études ont démontré l'impact évident de la mouillabilité sur le rendement de la récupération de l'huile résiduelle [39-42]. Ces études ont prouvé que la saturation résiduelle en huile diminue puis augmente en faisant varier la mouillabilité d'une roche qui mouille à l'huile à une roche qui mouille à l'eau. Cet effet de la mouillabilité sur la désaturation de l'huile résiduelle est illustré dans la figure I.4.

Il faut noter que la capillarité ou la pression capillaire (P_c) est l'une des principales caractéristiques d'une roche réservoir, car elle affecte de manière directe et/ou indirecte les propriétés pétro-physiques de la roche-réservoir telle que la saturation résiduelle et la perméabilité effective. Elle est définie comme étant la différence de pression entre deux phases immiscibles tels que démontré par l'équation I.3. La pression capillaire est proportionnelle à la tension interfaciale et à l'angle de contact θ c.à.d. la mouillabilité. En assumant une géométrie sphérique de la goutte d'huile, la pression capillaire est calculée selon l'équation I.3 de Young-Laplace.

$$P_c = P_o - P_w = \frac{2\gamma\cos\theta}{r} \quad (I.3)$$

P_o et P_w , sont respectivement les pressions de l'huile et de l'eau à travers l'interface. L'angle de contact est défini par θ , γ est la tension interfaciale et r correspond à la courbure de la tension interfaciale. Lorsque la tension interfaciale tend vers zéro, les deux fluides deviennent miscibles et la pression capillaire devient nulle. D'un autre côté, l'effet de la pression capillaire sur la désaturation de l'huile résiduelle est fonction de la nature et la structure de la roche-réservoir ainsi que de la saturation initiale [39].

Notons que la saturation de l'huile S_o dans une roche-réservoir, représente la fraction volumique de l'huile qui occupe le pore par rapport à la fraction volumique de l'eau tel que démontré dans la relation I.4.

$$S_o = \frac{O}{O + W} \quad (I.4)$$

La saturation est un paramètre important permettant d'évaluer l'efficacité du processus de récupération assistée. Après l'injection d'un fluide complexe, on parle de saturation résiduelle (S_{ro}), une très faible valeur de S_{or} indique tout simplement une bonne

efficacité du processus de récupération assistée. D'autres part, il est possible de déterminer la variation de certains paramètres tels que la pression capillaire, la tension interfaciale ainsi que la structure du pore de la roche-réservoir en fonction de la saturation grâce aux courbes de drainage-imbibition.

I.4.2. Déplacement macroscopique : écoulement bi-phasique en milieux poreux

La roche réservoir est un milieu poreux constitué d'une matrice contenant des espaces vides et des interstices interconnectés permettant un écoulement de fluide. La force motrice permettant un déplacement de fluide est généralement une différence de pressions (ΔP) imposée au fluide. D'un autre côté, la perte d'énergie par friction entre le fluide et les parois poreuses de la roche, tend à retarder l'écoulement du fluide. La description d'un écoulement macroscopique d'un fluide à travers un milieu poreux est donnée par la relation de Darcy (équation I.5) développé par Henry Darcy en 1856.

La loi de Darcy exprime la relation entre la vitesse moyenne V d'écoulement du fluide et la perte de charge par unité de longueur dP/dL en fonction de la résistance inhérente à l'écoulement du fluide qui est la viscosité μ et en fonction d'une caractéristique propre à la roche traversée par le fluide et qui est la perméabilité k

$$V = \frac{k}{\mu} \frac{dP}{dL} \quad (I.5)$$

Selon la relation de Darcy, on remarque que la vitesse moyenne d'un écoulement d'un fluide (V) est proportionnelle à la perméabilité (k) qui est une caractéristique intrinsèque du milieu de l'écoulement autrement dit de la roche-réservoir. Si la quantité du fluide proportionnelle au débit qui traverse la roche est importante, le solide est dit perméable ; dans le cas contraire, il est dit peu perméable, voire imperméable. Il est important de mentionner que dans le cas d'un écoulement turbulent avec un nombre de Reynolds élevé, la loi de Darcy telle que décrite dans l'équation I.5 n'est plus valable et doit être modifiée. Cependant, les écoulements dans le cas des réservoirs pétrolifères sont de type rampant caractérisé par un nombre de Reynolds faible (environs 1,0), par conséquent dans une situation de récupération assistée, la loi de Darcy est suffisamment précise.

L'équation I.5 décrit un écoulement monophasique à travers une roche, dans le cas où deux fluides immiscibles traversent la roche, les conditions d'écoulement seront modifiées en fonction des affinités entre chaque fluide et le milieu poreux qui sera traversé, par conséquent la perméabilité de la roche-réservoir devient relative à chaque type de liquide. Ainsi, quand on impose un même gradient de pression à deux fluides immiscibles comme par exemple l'huile et l'eau, leur vitesse moyenne ne peut être la même et dépendra de la perméabilité relative de chaque fluide (équation I.6 et I.7). Par conséquent, pour décrire un écoulement multiphasique, il est important d'incorporer ces effets à la relation de Darcy.

$$V_w = k \cdot \frac{k_{rw}(S_w)}{\mu_w} \cdot \frac{dP}{dL} \quad (I.6)$$

$$V_o = k \cdot \frac{k_{ro}(S_o)}{\mu_o} \cdot \frac{dP}{dL} \quad (I.7)$$

où V_w et V_o représentent respectivement les vitesses moyennes de l'eau et de l'huile, k_{rw} et k_{ro} sont les perméabilités relatives de l'eau et de l'huile. Cette dernière, pour chaque fluide i (i : l'eau ou bien l'huile) dépend de sa propre saturation (S_i). Le produit $k \cdot k_{ri}$ est défini comme étant la perméabilité effective de chaque fluide i .

Il est important de distinguer entre la perméabilité relative et la perméabilité partielle d'un fluide. En effet, on parle de perméabilité relative lorsque il y'a présence simultanée de deux fluides immiscibles dans un milieu poreux, contrairement à la perméabilité partielle qui correspond à un écoulement d'un fluide de manière individuelle.

L'une des principales caractéristiques d'un écoulement d'un fluide i dans une roche-réservoir est sa mobilité. Cette dernière notée M_i est définie comme la relation entre la perméabilité relative et la viscosité du fluide (équation I.8) ; elle décrit la fluidité d'une phase dans un milieu poreux particulier, autrement dit sa facilité à s'écouler dans ce milieu.

$$M_i = \frac{k_{ri}}{\mu_i} \quad (I.8)$$

Le processus de récupération assistée du pétrole par voie chimique est caractérisé en fonction du rapport de mobilité M qui correspond au rapport de mobilité entre le fluide qui déplace (eau) et celle du fluide déplacé (pétrole) tel que illustré dans l'équation I.9:

$$M = \frac{\frac{k_{rw}}{\mu_w}}{\frac{k_{ro}}{\mu_o}} \quad (I.9)$$

D'un point de vue pratique, le rapport de mobilité décrit l'efficacité du processus de balayage et de déplacement de l'huile résiduelle par une phase aqueuse. Une valeur du rapport de mobilité égale ou inférieure à l'unité ($M \leq 1$) est plus favorable à un meilleur rendement de récupération de pétrole. Si, par contre le rapport de mobilité est supérieur à l'unité ($M > 1$), le phénomène de digitation visqueuse apparait et rend le balayage inefficace, menant a un faible taux de récupération [36].

La digitation visqueuse est une instabilité qui se produit spécifiquement au niveau de l'interface de deux fluides immiscibles quand généralement la viscosité du fluide déplaçant (eau) est inférieure à celle du fluide déplacé (huile). Elle se manifeste par la formation de doigts de fluide moins visqueux qui pénètrent à l'intérieur du fluide le plus visqueux (figure I.5). Afin d'avoir un déplacement plus uniforme de l'interface le long de la roche-réservoir, il est souvent nécessaire d'augmenter la viscosité de l'eau par l'ajout de polymère soluble en phase aqueuse.

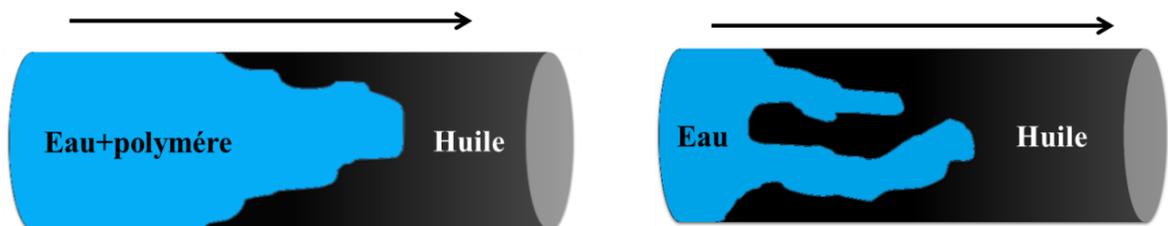


Figure I.5. Schéma de balayage avec des conditions de mobilité différentes des deux fluides avec $M > 1$ donnant lieu au phénomène de digitation visqueuse.

I.4.3. Equilibre entre forces capillaires et forces visqueuses : le Nombre Capillaire

La récupération améliorée du pétrole (RAP) s'articule autour de plusieurs paramètres. Le déplacement d'un point de vue microscopique est régi par la pression capillaire qui elle-même dépend de la tension interfaciale et la mouillabilité. D'un autre côté, le déplacement macroscopique est surtout contrôlé par la vitesse moyenne du déplacement du fluide et le rapport de mobilité. Prendre en compte chaque phénomène de manière indépendante est une tâche complexe.

Le nombre capillaire (N_{ca}) est une grandeur adimensionnelle qui unifie les différentes descriptions du système eau-huile-roche, qui représente le rapport entre les forces capillaires et les forces visqueuses :

$$N_{ca} = \frac{V\mu}{\gamma} \quad (I.10)$$

avec V étant la vitesse moyenne du fluide, μ la viscosité du fluide, et γ la tension interfaciale. La relation entre le nombre capillaire et la désaturation de l'huile résiduelle est représenté dans la figure I.6 dans laquelle on remarque que pour un nombre capillaire de 10^{-6} - 10^{-5} , la saturation de l'huile résiduelle est quasiment constante et qu'à partir d'une certaine valeur de N_{ca} , la saturation en huile résiduelle commence à diminuer indiquant par ailleurs une récupération de l'huile.

Pour un bon rendement de récupération de pétrole, le nombre capillaire doit être supérieur à 10^{-3} afin d'atteindre une saturation résiduelle proche du zéro. Etant donné que l'augmentation de la viscosité et la vitesse moyenne du fluide aqueux par plusieurs magnitudes est techniquement limitée, le moyen le plus logique d'augmenter le nombre capillaire au-delà de 10^{-3} est la réduction de la tension interfaciale à des valeurs de l'ordre de 10^{-2} mN/m. Dans les conditions de gisements, la tension interfaciale entre l'huile et l'eau est généralement de l'ordre 5-30 mN/m.

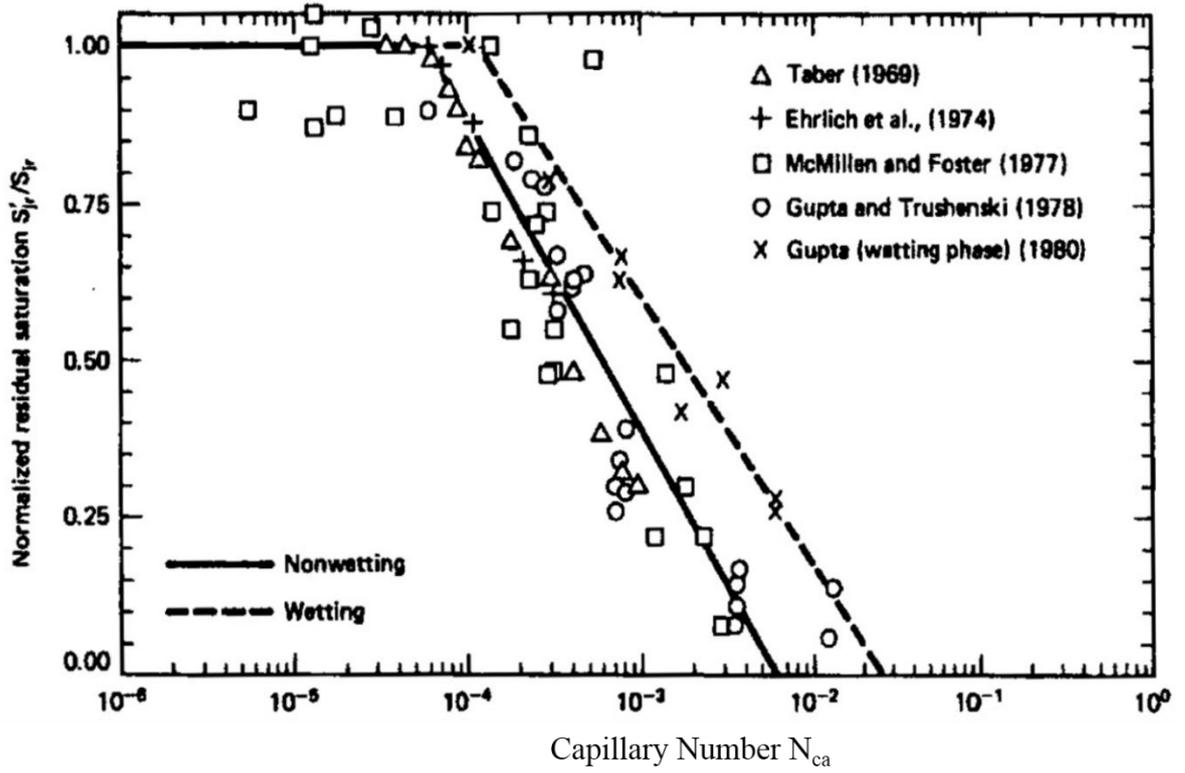


Figure I.6. Relation entre le nombre capillaire N_{ca} et la saturation résiduelle [44].

CHAPITRE II: LA RECUPERATION ASSISTEE DU PETROLE (RAP) PAR VOIE CHIMIQUE

Comme il a été mentionné précédemment, la récupération assistée du pétrole par la méthode chimique consiste à injecter une solution contenant des agents chimiques avec des concentrations bien déterminées. Ces principaux agents chimiques sont l'agent alcalin, les surfactants et les polymères. Souvent, deux ou trois agents chimiques sont combinés dans la RAP. Ainsi, selon les caractéristiques du gisement (nature de la formation, salinité, température,..), une combinaison de surfactant-polymère (SP) et alcalin-surfactant-polymère (ASP) sont utilisés en RAP.

Le présent chapitre a pour objectif d'apporter une mise à jour sur les principaux types d'agents chimiques utilisés dans la RAP ainsi que leurs propriétés fondamentales. En outre, la combinaison de deux ou trois agents chimiques (surfactant, polymère ; alcalin) généralement utilisés en RAP seront discutés.

II.1. Les Agents alcalins

Un agent alcalin est un sel d'un métal alcalin pouvant produire des ions d'hydroxyde (OH^-) lorsque celui-ci est dissous dans une phase aqueuse. Dans le cadre de la récupération assistée du pétrole, l'injection d'une solution basique contenant un agent alcalin peut être considérée comme un processus à part entière. Cependant, un alcalin est souvent associé à des tensioactifs synthétiques ou bien à des polymères ainsi qu'à des mélanges surfactant/polymère.

Plusieurs types d'agents alcalins peuvent être considérés pour une RAP par voie chimique tel que l'hydroxyde de sodium ou soude caustique (NaOH), le carbonate de sodium (Na_2CO_3), les silicates de sodium (Na_2SiO_3), le phosphate de sodium (Na_3PO_4), le métaborate de sodium (NaBO_2), l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) ainsi que le carbonate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Toutefois, Na_2CO_3 reste l'agent chimique le plus fréquemment utilisé dans les cas des projets de RAP. Cheng [45] a mené une étude comparative des performances de différents agents alcalins en prenant en considération les risques d'endommagement de la perméabilité de la roche réservoir liés à la formation de

précipités. Il a conclu que, grâce à son effet tampon, le carbonate de sodium demeure le meilleur candidat pour un processus de récupération améliorée. Les deux principaux arguments avancés par Cheng sont résumés ainsi i) Na_2CO_3 étant un alcalin faible, sa consommation par réaction avec le pétrole brut et la roche-réservoir est relativement plus faible en comparaison avec d'autres composés alcalins, et ii) Na_2CO_3 présente une meilleure compatibilité avec les roches carbonatées, ce qui se traduit par un faible endommagement de la perméabilité. Par ailleurs, les précipités de silice sont généralement hydratés et floculant entraînant un endommagement de la perméabilité de la roche-réservoir par colmatage des pores même à de faible concentration, contrairement aux précipités carbonatés qui ont une forme relativement granulée et adhèrent moins aux parois des pores sont plus facilement éliminables par un traitement acide de la roche [26]. D'un point de vue technico-économique, le carbonate/bicarbonate de sodium est moins corrosif pour les roches réservoirs de type Sandstone et nettement moins coûteux en comparaison avec l'hydroxyde de sodium et le silicate de sodium [46].

Les travaux de Liu [47] ont démontré que Na_2CO_3 permet de réduire significativement les pertes de surfactants par adsorption sur les calcites et les dolomites alors qu'aucun effet comparable n'est observé avec NaOH . Selon le même auteur, Na_2CO_3 permet de réduire la dégradation des surfactants anioniques tels que les surfactants sulfatés en augmentant le pH de la phase aqueuse. Enfin, il est utile de mentionner que dans les cas des formulations alcalin-surfactant-polymère (ASP), il est primordial de sélectionner un alcalin relativement faible tel que le carbonate de sodium ou le bicarbonate de sodium plutôt que l'hydroxyde de sodium afin de faciliter le processus de rupture de l'émulsion entre la phase organique et la phase aqueuse.

Bien que l'utilisation des agents alcalins soit une pratique courante dans le processus de récupération assistée, le mécanisme de récupération du pétrole par injection d'une solution basique demeure assez complexe avec des divergences d'opinion sur les principes régissant le déplacement de l'huile résiduelle. Plusieurs théories de mécanisme ont été mises au point tels que la formation d'émulsion entre le brut et la solution alcaline, l'altération de la mouillabilité de la roche réservoir, ainsi que la réduction de la tension interfaciale [48, 49]. Les performances d'une solution alcaline en terme de récupération additionnelle d'huile résiduelle est sensiblement liée au caractère chimique du pétrole, la nature de la roche-réservoir ainsi que le pH initial et la composition de l'eau de formation du réservoir (l'eau saumâtre). Cependant, la majorité des chercheurs confirment que

l'acidité du pétrole brut est le principal facteur influençant le processus de récupération de l'huile résiduelle par injection de solutions alcalines.

II.1.1. Saponification et surfactants indigènes

La technique d'injection de solution alcaline se distingue par le fait que les agents chimiques responsables de la récupération de l'huile résiduelle sont générés *in-situ* par réaction de saponification permettant une réduction substantielle de la tension interfaciale entre le pétrole et la phase aqueuse. La réaction de saponification concerne uniquement les huiles ayant un caractère acide. Cette acidité est due à la présence de composés chimiques généralement saponifiables, la principale fraction de ces composés sont des acides naphthéniques tels que les cyclopentyles et les cyclohexyles carboxyliques [50]. Seifert et Howell [51] ont pu isoler plusieurs types d'aromatiques carboxyliques d'un pétrole brut (Californien Midway Sunset). Ces résultats ont été confirmés par la suite selon les études de Farmanian et al [52] en démontrant aussi l'activité interfaciale des phénoliques ainsi que des porphyrines suggérant par la même occasion que ces derniers peuvent agir comme des co-surfactants.

L'acidité du pétrole brut tel que mentionné précédemment et la concentration de l'agent alcalin sont des facteurs déterminants qui définissent la quantité de surfactant pouvant être généré *in-situ*. L'acidité de l'huile est définie comme la quantité d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour neutraliser l'acidité d'un gramme de pétrole brut [48]. Elle est donc exprimée en mg KOH/g de brut. Généralement, une acidité supérieure à 1,0 est considérée comme étant élevée, intermédiaire entre 0,3 et 1,0, et faible entre 0,1 et 0,25. Cependant, la relation entre les performances de l'injection d'un fluide complexe alcalin-surfactant-polymère en termes de rendement de récupération additionnelle d'huile et l'acidité du pétrole n'est pas clairement établie. D'autres part, l'acidité de l'huile diffère largement d'un gisement à un autre et parfois même d'un puit à un autre. Ainsi, dans le cas des gisements pétroliers du Canada, la moyenne de l'acidité de l'huile est aux alentours de 1,0 mg KOH/g d'huile alors que pour les huiles exceptionnellement lourdes du Venezuela, l'acidité est extrêmement élevée (entre 3,0 et 4,0 mg KOH/g d'huile). La moyenne mondiale de l'acidité des huiles est tout de même inférieure à 1,0 [53, 54]. Cependant, il faut noter qu'une acidité minimale d'environ 0,3 mg KOH/g d'huile serait nécessaire pour générer une saponification efficace dans le processus alcaline-surfactant-polymère [55].

Au-delà du fait que l'injection d'une solution alcaline favorise la formation de surfactants indigènes par réaction de saponification avec les composantes acide de l'huile, un pH élevé permet aussi de minimiser les pertes de surfactants synthétiques et de polymères par adsorption sur la roche-réservoir. En résumé, il n'existe pas de critère concernant une acidité minimale pour une RAP, tel que attesté par différent test pilotes effectués dans les gisements pétroliers de Lagomar en Venezuela et Daqing en Chine et dont l'acidité de l'huile est respectivement de 0,04 et 0,1 mg KOH/g d'huile [56].

II.1.2. Interaction alcalin-huile-roche et réduction de la tension interfaciale

La principale caractéristique des interactions alcalin-huile est la conversion des espèces chimiques acides en des espèces ayant une activité interfaciale, autrement dit des surfactants indigènes (généralement dénotés par RCOO^-) permettant une réduction de la tension superficielle. D'autre part, les interactions alcalin-roche sont liées à un changement favorable de la mouillabilité de la roche-réservoir pour un meilleur rendement de production de pétrole.

La figure II.1 illustre un modèle simplifié des interactions alcalin-huile-roche selon de Zabala [48]. Dans cette figure, HA_0 et HA_w représentent respectivement les composés acides en phase huileuse (pétrole) et en phase aqueuse. Ce type de modèle est en concordance avec d'autres résultats expérimentaux [49, 57]. Il montre deux mécanismes de saponification possibles. Le premier étant basé sur la diffusion de HA_0 de la phase huile vers l'interface eau-huile et entre en réaction avec NaOH pour former le complexe NaA_o (II.1) suivie d'une dissociation de ce dernier en Na^+ et A^- au niveau de l'interface eau-huile (II.2) :



Le deuxième mécanisme est basé sur la diffusion des acides naphténiques de la phase huile vers la phase aqueuse (II.3) suivie d'une décomposition de l'acide (II.4)

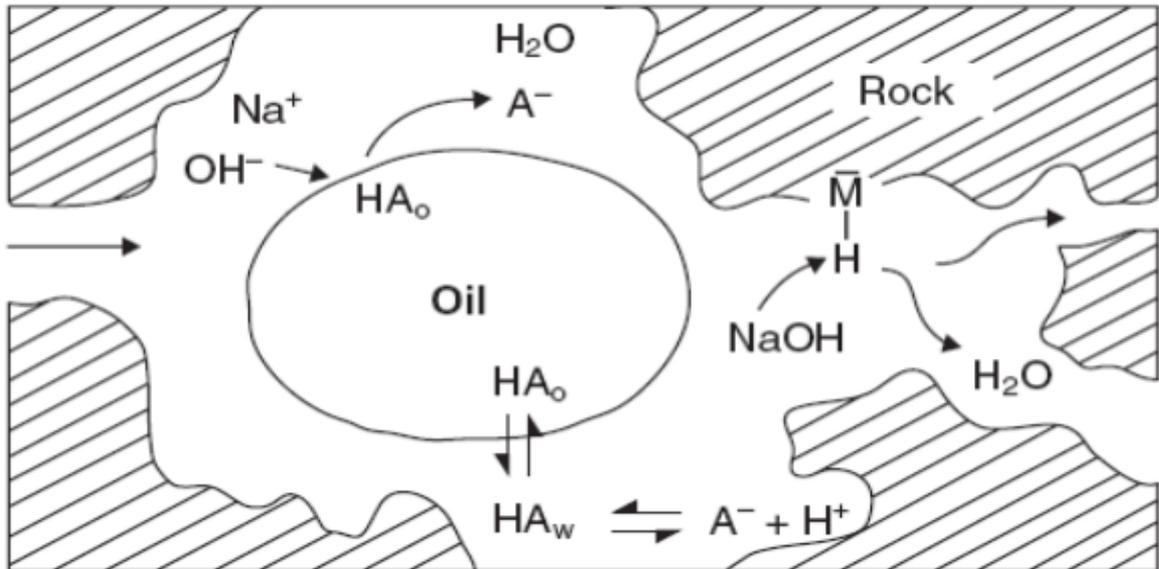


Figure II.1. Schématisation des interactions alcalin-huile-roche selon DeZabala [48]

Les ions A^-_w générés permettent ainsi de réduire la tension interfaciale en s'adsorbant à l'interface eau-huile. Une série de mesures des tensions interfaciales entre différents types d'huiles et de solutions alcalines à base d'hydroxyde de sodium par la méthode de goutte pendante menés par Jenkins et al. [58] ont permis d'observer une nette diminution de la tension interfaciale dans la majorité des cas, même à de faibles concentrations d'agent alcalin. Les mêmes types d'observations de réduction de la tension interfaciale avec des valeurs allant jusqu'à 10^{-3} mN/m ont été reportés par Cook et al. [59]. D'autre part, il a été bien établi que la variation des tensions interfaciales entre le pétrole et l'eau alcaline est sensiblement liée à la concentration de l'agent alcalin ainsi qu'à la salinité du milieu aqueux [49]. Qutubuddin et al [60] ont reporté que la formation d'une microémulsion de type Winsor III entre le pétrole et la solution alcaline est possible lorsque les conditions d'une salinité et de pH optimales sont réunies.

Les interactions alcalin-roche joue aussi un rôle primordial dans le mécanisme de récupération de l'huile [41]. Un changement de la mouillabilité de la roche réservoir permet une redistribution des fluides dans les espaces poreux. Dans les cas des roches carbonatées qui mouillent à l'huile, une imbibition à l'eau ne peut être possible que si un

changement de mouillabilité en eau se produit. Le phénomène de l'altération de la mouillabilité de la roche-réservoir par un pH élevé est bien connu depuis plusieurs décennies [61-64]. Selon la minéralogie de la roche, l'agent alcalin interagit avec la surface minérale de plusieurs façons telles que les échanges d'ions et réaction d'hydrolyse, les réactions de dissolutions favorables ou non favorables, ainsi que la formation de complexes insolubles par réaction de l'agent alcalin avec les ions divalents sur la surface de la roche-réservoir [65]. Parmi ces interactions alcalin-roche, la réaction réversible entre la base minérale M et l'hydroxyde de sodium (II.5) dissous en phase aqueuse est un mécanisme de consommation de l'agent alcalin important à prendre en considération et qui ne peut être négligé



La coexistence de tensioactifs carboxyliques indigènes générés *in-situ* et des tensioactifs synthétiques est considérée comme le facteur clé du processus de récupération améliorée du pétrole [66], principalement due aux interactions synergétiques entre les deux types de tensioactifs. Cette caractéristique de synergisme sera abordée en détails dans le chapitre résultats et discussion.

II.2. Les Surfactants

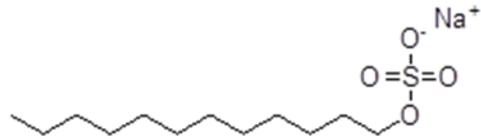
L'idée de l'injection de solutions micellaires pour la récupération améliorée du pétrole a été introduite dès les la fin des années 20, mais les véritables percées scientifiques et les applications pilotes à l'échelle des réservoirs ont vu le jour à partir des années 70. La plupart des avancées et découvertes scientifiques ont été le fruit d'une collaboration intense entre les établissements académiques, sociétés pétrolières et les gouvernements depuis plus de 50 ans [5, 67-75]. Le but principal recherché par l'injection de solutions à faible concentration en tensioactifs est de mobiliser l'huile résiduelle piégée par les forces capillaires dans la structure poreuse de la roche réservoir. Généralement ce procédé est précédé par une injection d'eau (récupération secondaire) [76]. Les mécanismes de déplacement de l'huile sont principalement la réduction de la tension interfaciale entre le pétrole et la solution micellaire, et/ou la conversion de l'affinité de la roche réservoir en une affinité à l'eau [77].

II.2.1. Définition et classification des surfactants

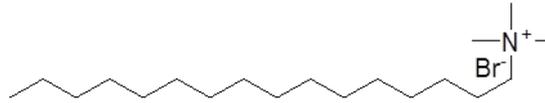
Les tensioactifs ou agents de surface ou bien surfactants, sont des composés chimiques amphiphiles composés de deux groupements à polarités différentes, une partie lipophile qui correspond à une chaîne alkyle, aryle ou bien la combinaison des deux et une partie polaire hydrophile. La particularité unique des tensioactifs est qu'ils permettent de solubiliser deux phases non miscibles et d'assurer la stabilité des systèmes dispersés. Par leurs structures amphiphiles, les tensioactifs permettent de modifier significativement les propriétés de surface telles que la réduction de la tension superficielle/interfaciale et le changement de la mouillabilité par adsorption au niveau des interfaces fluide/fluide ou fluide/solide. Grâce à ces propriétés, les tensioactifs représentent d'excellents candidats en tant qu'agents chimiques pour leurs applications dans la récupération améliorée du pétrole.

Selon la nature du groupement hydrophile, les tensioactifs sont classés en quatre principaux types (Figure II.2) :

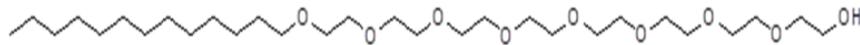
- i) **Les anioniques** qui portent une charge négative (anion) dans le groupement hydrophile tel que les carboxylates (COO^-), sulfate (SO_4^-) et sulfonate (SO_3^-). Le tensioactif anionique le plus commun est le sodium dodecyl sulfate (figure II.2.a).
- ii) **Les cationiques** qui disposent d'une charge positive au niveau du groupement hydrophile (cation). L'alkyle ammonium de bromure est un exemple de tensioactifs cationique (figure II.2.b).
- iii) **Les non-ioniques** qui ne possèdent aucune charge et par conséquent ne libèrent aucun contre-ion en phase aqueuse. Leur solubilité en phase aqueuse est due à la polycondensation de l'oxyde d'éthylène ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$) résultant en une chaîne de polyéther (figure II.2.c).
- iv) **Les zwitterioniques ou amphotères** possédant à la fois une charge positive et une charge négative selon le pH du milieu. Ils se comportent comme des anioniques en pH basique et en cationique en pH acide tels que les acides aminés (figure II.2.d).



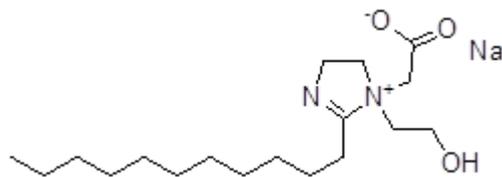
a) Sodium dodecyl sulfate



b) Hexadecyltrimethyl ammonium bromide



c) Tridecyloctaethoxylate



d) Sodium 2-[1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-4,5-dihydroimidazol-1-ium-1-yl]acetate

Figure II.2. Exemples de tensioactifs conventionnels.

Les caractéristiques techniques que présentent les tensioactifs telles que la formation de micelles, l'adsorption aux interfaces, la réduction de la tension interfaciale, la formation de mousses et d'émulsion ainsi que l'altération de la mouillabilité des surfaces solides sont des caractéristiques nécessaires mais non suffisantes. En effet, le tensioactif doit garantir aussi la viabilité économique du processus de récupération assistée du pétrole, ceci par sa disponibilité sur le marché et avec un coût de production et de transport raisonnables.

Les tensioactifs anioniques sont beaucoup plus sensibles aux électrolytes que les non-ioniques qui représentent environ 40% de la part de la production totale des tensioactifs. Les groupements hydrophiles des tensioactifs disponibles généralement sur le marché sont les sulfonâtes $R-SO_3^-M^+$, ammonium $R_xH_yN^+X^-$, bétaines $RN^+(CH_3)CH_2COO^-$ et les polyoxyéthylènes (POE) $R-O-(CH_2CH_2-O)_n-H$. D'autre part, les groupement hydrophobes peuvent être les acides gras, paraffines, oléfines, alkyl benzène, alkyl aromatique, alcools, alkyl phénols, polyoxypropylène, et les fluoro-carbonés et silicones [78].

II.2.2. Micelles et concentration micellaire critique (CMC)

Généralement, la tendance des courbes de mesure des propriétés physico-chimiques d'une solution aqueuse de surfactants telles que la tension superficielle, la conductivité ainsi que la turbidité en fonction de la concentration des tensioactifs sont d'une discontinuité abrupte (figure II.3). Cette tendance des courbes est interprétée en terme d'association spontanée des monomères de tensioactifs en colloïdes appelées micelles. Cette agrégation ou association se produit à une concentration de tensioactifs bien spécifique, connue sous le nom de la concentration micellaire critique, la CMC [79].

Au-dessus de la CMC, toute molécule supplémentaire de surfactant s'incorpore à la surface des micelles et la concentration de surfactant en état moléculaire "monomérique" ou non-associé reste pratiquement constante. Cependant, il faut souligner que l'équilibre monomère-micellaire est de type dynamique, c'est-à-dire qu'il existe un échange permanent de molécules entre les micelles et la phase aqueuse [80, 81].

La dimension des micelles (10-100 Å) et le nombre de molécules par micelle ou nombre d'agrégation dépendent du type de surfactant et de l'environnement physico-chimique (électrolyte, alcool, température).

La tension superficielle et interfaciale d'un système qui contient un surfactif pur ne varient pas (ou très peu) quand la concentration de ce dernier dépasse sa CMC. En d'autres termes, on peut dire qu'un excès de micelles ne modifie pas l'activité superficielle ou interfaciale. Cependant, l'amplitude des phénomènes de solubilisation micellaire varie en fonction de la quantité de micelles.

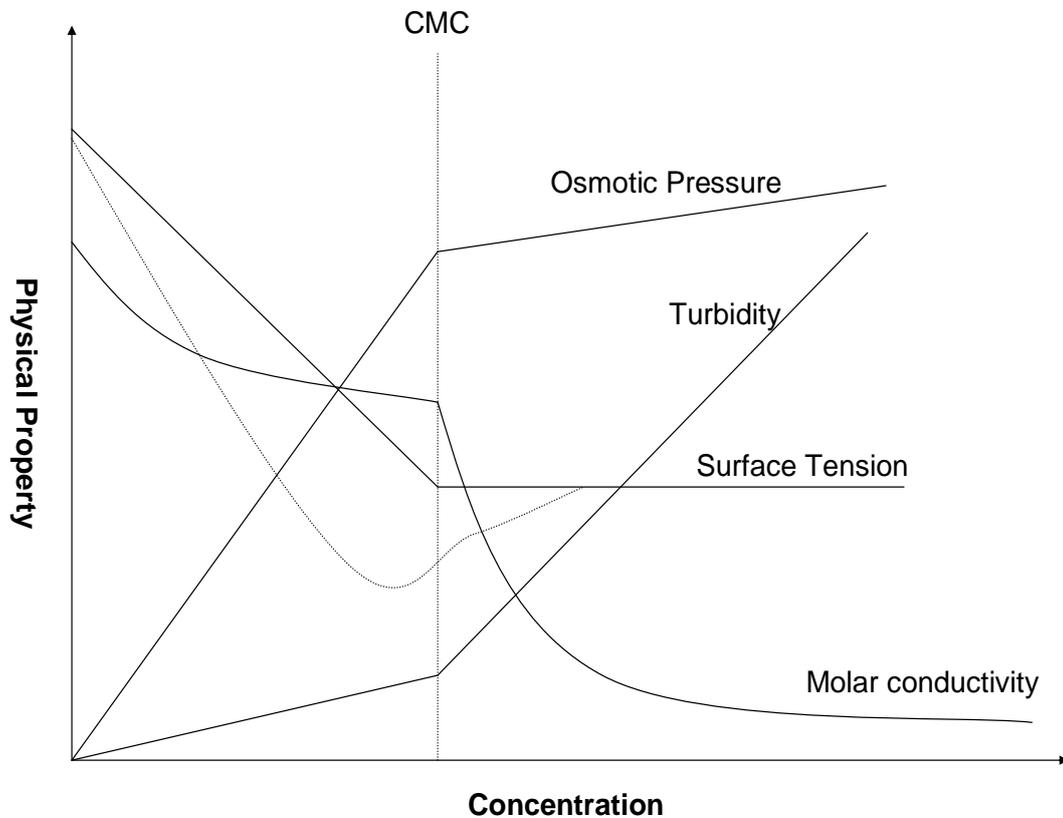


Figure II.3. Variation des propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses en fonction de la concentration du tensioactif [78].

En dessous de la CMC, les propriétés thermodynamiques des solutions de surfactant (pression osmotique, abaissement cryoscopique, etc...) suivent des lois idéales ou régulières du même type que celles des solutions qui contiennent un soluté de grande dimension moléculaire. À l'inverse, au-dessus de la CMC, on peut observer un comportement nettement moins idéal et une activité pratiquement constante. Dans certains cas extrêmes, on peut même obtenir des structures de type gels ou cristaux liquides à de très faible concentrations en surfactant, ce qui reflète de fortes interactions intermoléculaires.

II.2.3. Solubilisation des surfactants en milieu aqueux

La solubilité des tensioactifs ioniques et non-ioniques est sensiblement liée à la température du milieu aqueux. Selon la nature du tensioactif (ionique ou non-ionique), il existe deux paramètres de températures critiques dont dépend la solubilité des surfactants.

II.2.3.1. Surfactants ioniques : Température de Krafft

Lorsque la température d'une solution aqueuse de surfactant ionique peu soluble dans l'eau augmente, on constate que sa solubilité a tendance à augmenter. Cette augmentation est relativement lente. Cependant, à partir d'une certaine température, appelée température de Krafft, on observe une augmentation brusque de la solubilité, indiquant un changement de mode de solubilisation du type mono-moléculaire à une solubilisation micellaire [82]. La température de Krafft correspond donc à la température à laquelle les micelles commencent à se former.

Le point de Krafft d'un tensioactif varie selon plusieurs facteurs. Pour les tensioactifs anionique, il augmente d'environ 5,5 °C pour chaque unité de méthylène (-CH₂-) dans la chaîne hydrophobe [83]. L'addition d'un électrolyte peut influencer significativement la solubilité des tensioactifs en phase aqueuse [84]. D'autre part, les contre ions aussi jouent un rôle dans la variation du point de Krafft. Par exemple les ions hydratés tels que le lithium Li⁺ ou bien les ions organiques comme le mono- ou triéthylammonium sont connus pour leur effet de réduction du point de Krafft [85]. Par ailleurs, des études ont démontré que l'hydratation est un facteur important dans la réduction du point de Krafft, l'ampleur de la réduction du point de Krafft suit l'ordre suivant H⁺ > Li⁺ > K⁺ > NH₄⁺ [86]. Il est intéressant de mentionner aussi que le point de Kraft du tensioactif anionique dans une solution de sel de calcium est plus élevé que dans une solution de sel de sodium. Enfin, il est bien connu que les alcools permettent une réduction du point de Krafft en pénétrant les paliers des couches de micelles [87].

II.2.3.2. Surfactants non-ioniques : Point de Trouble (PT)

En chauffant progressivement une solution de surfactant non-ionique, on peut observer une transition du comportement de phase à une température appelée point de

trouble (*cloud point*). Si on continue de chauffer au-dessus du point de trouble, on peut remarquer une séparation de la phase aqueuse en deux phases bien distinctes ; une phase supérieure riche en tensioactifs et une phase aqueuse inférieure qui contient une très faible concentration de tensioactifs proche de la concentration micellaire critique [88-91]. Cette transition de phase est généralement réversible en baissant la température.

Dans le cas des tensioactif non-ioniques polyoxyéthylés, on explique ce phénomène de la manière suivante : au fur et à mesure que la température augmente, les liaisons hydrogène entre le solvant (eau) et les groupements d'oxyde d'éthylène ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$, EO) se coupent de plus en plus, entraînent une de-solvation des chaînes poly-oxyde d'éthylène et par conséquent une réduction de l'hydrophilie du surfactant. L'augmentation du caractère hydrophobe du surfactant avec l'augmentation de la température entraîne aussi une augmentation de la taille des micelles produisant un aspect trouble (turbide) de la solution par diffusion de la lumière. Si on continue d'augmenter la température, les interactions entre les micelles deviennent très importantes provoquant ainsi une séparation de phase.

N'importe quel effet susceptible de favoriser ou défavoriser la formation de micelles a tendance à modifier le point de trouble. Ainsi, les électrolytes diminuent les interactions hydrophile/eau et ont tendance à abaisser la CMC, donc à diminuer la température à laquelle se produit la séparation de phase. En outre, le point de trouble varie significativement avec la structure des tensioactifs non-ioniques. Une plus grande chaîne polyéthoxylée diminue l'hydrophobicité du tensioactif et par conséquent tend à augmenter la température du point de trouble, alors qu'une grande chaîne alkyle (partie hydrophobe) tend à diminuer la solubilité du tensioactif non-ionique et par la même occasion la température du point de trouble. Une substitution du terminal -OH de la chaîne polyéthoxylée par un groupement méthoxyl (-OCH_3) permet aussi de diminuer le point de trouble.

Le paramètre de solubilité des tensioactifs qui est dépendant de la température et de la salinité de formation du réservoir est donc déterminant pour le choix des tensioactifs appropriés pour la RAP et doit être minutieusement évalué. Il est bien établi que les tensioactifs non-ioniques atteignent le maximum de leurs performances juste en dessous de la température de leurs points de troubles, mais perdent la majorité de leurs fonctions au-delà du point de trouble.

II.2.4. Activités superficielle et interfaciale des surfactants

L'existence d'une tension superficielle et/ou interfaciale est liée aux interactions attractives entre les molécules. Ces forces d'attractions intermoléculaires, postulées par Van der Waals, sont d'origine électrostatique et apparaissent à cause de la polarité (permanente ou induite) de molécules. Il existe trois principaux types d'interactions attractives: *i*) forces d'attraction de Van der Waals entre deux molécules ayant des polarités permanentes; les deux molécules s'orientent de manière à ce qu'une attraction résulte, *ii*) forces d'attraction entre une molécule dipolaire et une molécule non-polaire ; dans ce cas la molécule dipolaire induit une polarité à la molécule non-polaire et par conséquent des forces d'attractions résultent, *iii*) forces d'attractions entre deux molécules non-polaires ; la première molécule induit un changement de distribution de charge dans la deuxième molécule et vice versa. Ce dernier type d'interactions universelles introduit par London est aussi connu sous le nom de forces de dispersion.

D'autre part, les matières condensées telles que les solides et les liquides présentent des forces de cohésions entre les molécules [92]. La Figure II.4 montre une représentation des forces cohésion à la surface d'un liquide (liquide A et B) et à l'interface entre les deux liquides A et B [92]. Les molécules qui se trouvent dans le volume d'un liquide pur A sont sujettes à des forces d'attractions plus au moins équivalentes dans toutes les directions qui se compensent, alors que les molécules qui se trouvent au niveau de l'interface liquide-air présentent une répartition de forces d'attraction différente. Ce nouvel état local a une énergie légèrement supérieure. Cet excès d'énergie par unité de surface est défini comme étant la tension superficielle ou tension de surface ou bien énergie de surface (γ_A). Lorsque deux liquides purs non miscible A et B (huile et eau par exemple) sont mis en contact pour former une interface, des forces attractives apparaissent entre les molécules 'a' et 'b' correspondant respectivement aux liquides A et B. Ces forces attractives permettent de réduire partiellement le surplus d'énergie au niveau de l'interface. L'énergie d'interaction par unité de surface entre les molécules des liquides A et B à travers l'interface est définie comme la tension interfaciale γ_{AB} entre les liquides A et B et est exprimée par la relation suivante :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - E_{ab} \quad (\text{II. 6})$$

où E_{ab} représente les forces attractives de cohésion entre les molécules 'a' et 'b' au niveau de l'interface liquide A/liquide B.

Selon l'équation (II.6), on peut apercevoir que plus E_{AB} est élevée et plus γ_{AB} est faible. Ceci se produit généralement lorsque les molécules 'a' et 'b' se trouvant dans les liquides A et B sont similaires. Par contre, plus la valeur de E_{AB} est faible et plus la tension interfaciale γ_{AB} est grande. Ceci se produit lorsque les deux liquides A et B sont très différents (non-miscibles). A titre d'exemple la tension interfaciale entre l'eau et l'octanol et le n-octane sont respectivement de 8,5 et 50,8 mNm⁻¹.

L'addition d'un tensioactif peut entraîner une diminution de la tension interfaciale même entre deux liquides non-miscibles (eau et huile). En effet, en présence de tensioactifs, les faibles interactions entre les molécules d'eau et de l'huile (en absence de tensioactifs) sont remplacées par des interactions entre sa partie hydrophile et les molécules de l'eau dans le côté interfacial adjacent à la phase aqueuse ainsi que par les interactions entre la partie lipophile du tensioactif et l'huile au niveau de l'interface adjacente de la phase huileuse. Du fait que ces interactions au niveau de l'interface en présence de tensioactifs sont relativement fortes par rapport aux interactions entre les deux différentes molécules de l'eau et de l'huile, la tension interfaciale est significativement réduite. Cette propriété est d'une importance primordiale dans le cadre de la récupération améliorée du pétrole par injection de surfactant où la tension interfaciale doit être réduite d'une valeur initiale comprise entre 20 et 30 mN/m (dans les conditions du réservoir) à de très faibles valeurs de l'ordre de 10⁻³ mN/m.

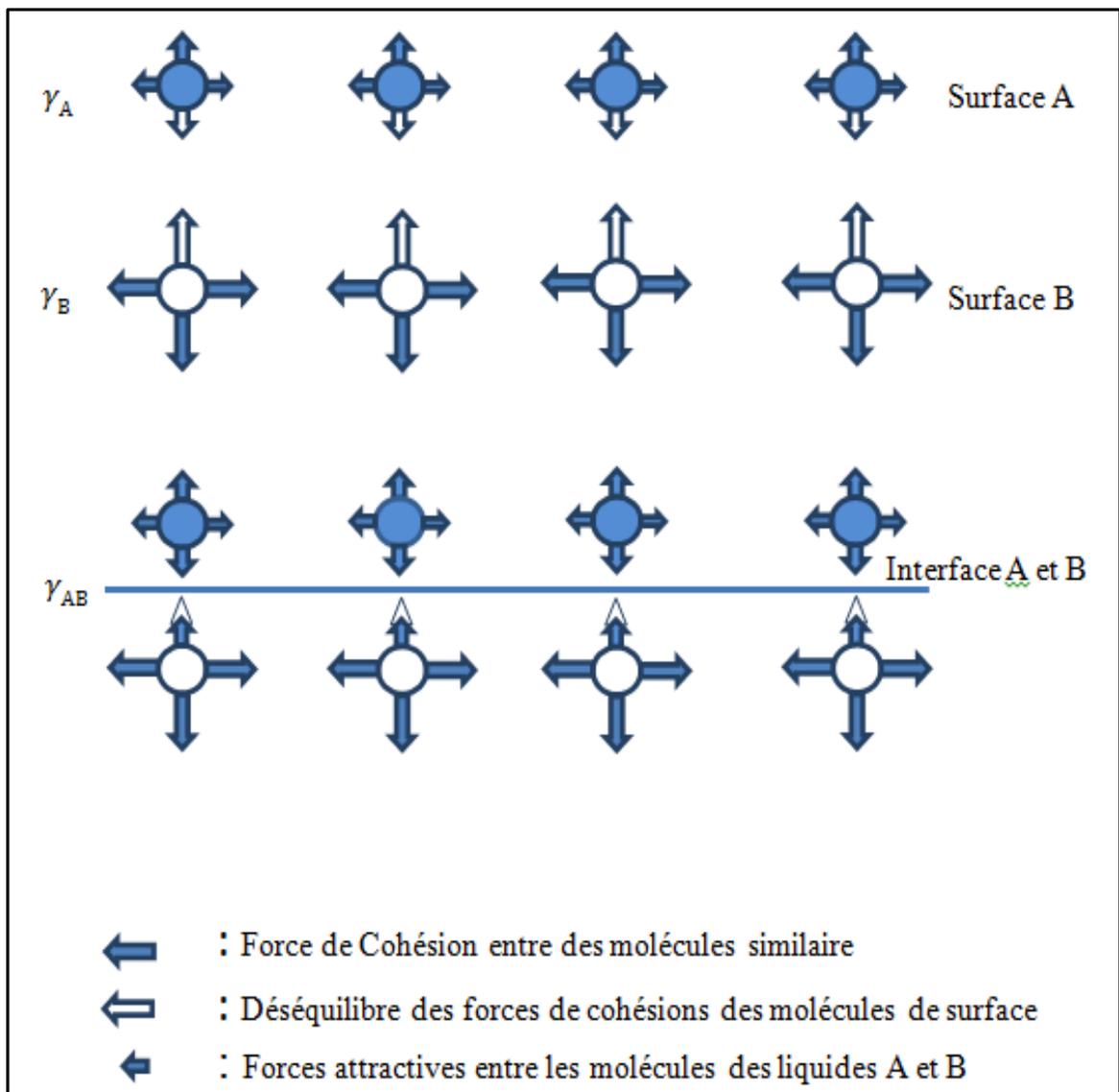


Figure II.4. Représentation schématique des forces de cohésion intermoléculaire à la surface et interface de deux liquides A et B [92].

II.2.5. Le mélange ternaire surfactant/huile/eau

II.2.5.1. Les Microémulsions

Au-delà de la concentration micellaire critique (CMC), les solutions de surfactants permettent de solubiliser une certaine quantité de composé organique à l'intérieur des micelles [92]. De la même manière, des micelles inverses dans un solvant organique permettent de solubiliser une grande quantité d'eau [93]. Lorsqu'une solution aqueuse contenant des surfactants est mélangée avec de l'huile sous certaines conditions, les interactions entre les deux phases peuvent générer des émulsions ou des microémulsions.

Une microémulsion est un mélange isotrope d'huile, d'eau et de surfactant/co-surfactant (tensioactifs synthétique et/ou naturels). La microémulsion est thermodynamiquement stable, elle se forme de manière plus au moins spontanée sans grand apport d'énergie d'agitation lorsque les deux fluides sont mis en contact. La tension interfaciale entre la microémulsion et la phase en excès peut être extrêmement faible (de l'ordre de 10^{-4} mN/m).

Contrairement à une microémulsion, une macroémulsion (appelée aussi émulsion) est thermodynamiquement instable. La formation d'une émulsion requiert généralement un apport d'énergie à travers une forte agitation. La dispersion homogène des gouttelettes dans le cas d'une émulsion est éphémère, après un certain temps une agglomération et/ou une coalescence des gouttelettes dispersées se produit menant à une séparation de phase.

La différence élémentaire entre une microémulsion et une émulsion est la distribution de la taille des gouttelettes dispersées. Dans le cas d'une microémulsion, la taille des particules de la phase discontinue est approximativement de 100 nanomètres alors que dans le cas d'une émulsion, la taille des gouttelettes est nettement plus grande (0,1-1 micromètre). Cette différence des tailles des gouttelettes, se reflète généralement sur l'aspect de la phase dispersée, l'émulsion est d'un aspect turbide ou laiteux, une microémulsion est le plus souvent d'un aspect clair ou translucide à cause de la taille des particules nanométrique. Cependant, il est important de mentionner que la translucidité ou la transparence d'une microémulsion n'est pas une propriété fondamentale. En effet, dans le cas de la dispersion d'une huile visqueuse et lourde, la microémulsion apparaît plus opaque et donc plus sombre à l'œil nu alors que la dispersion d'une huile conventionnelle (légère) dans la phase aqueuse forme souvent une microémulsion plus claire [66, 77, 94-96]. La différence fondamentale entre les deux types d'émulsion (micro ou macroémulsion) demeure le critère de la stabilité thermodynamique [97]. Pour être en concordance avec les récents travaux effectués sur la formulation des systèmes ASP/huiles lourdes [98-100], le plus souvent le terme microémulsion est utilisé pour décrire les comportements de phases des systèmes alcalin-surfactant-huile dans la section formulation du chapitre résultats et discussion. Dans le cas des systèmes alcalin-surfactant-polymère/huile, les émulsions sont générées par les surfactants synthétiques et aussi les naphthéniques d'acide ionisés en présence de solution alcaline. Majoritairement, l'émulsification du pétrole lourd requiert la présence simultanée des deux tensioactifs (synthétique et les acides carboxyliques). Dans le cas des fluides complexes (ASP), le polymère ne joue pas de rôle d'émulsifiant,

cependant il contribue de manière indirecte à la stabilité des émulsions huile dans l'eau. Ceci en diminuant la probabilité de coalescence des gouttelettes dispersées en augmentant la viscosité de la phase externe c.à.d. l'eau.

II.2.5.2. Comportement de phases des systèmes surfactant /huile/saumure

Le comportement de phases des mélanges ternaires surfactant-eau-huile est un facteur déterminant dans l'optimisation des formulations de fluides complexes pour la récupération améliorée du pétrole par injections de solutions micellaires (*micellar flooding*) car elle représente une indication sur la quantité d'huile solubilisée par les micelles et sur la valeur de la tension interfaciale entre l'huile et la phase aqueuse. Ce comportement de phase est fonction de plusieurs paramètres comprenant le type (anionique ou non-ionique) et la structure du tensioactif (sulfate, sulfonates, la longueur de la chaîne alkyle, le nombre de groupements d'oxyde d'éthylène (EO) et d'oxyde de propylène (PO)), l'aromaticité, le nombre équivalent de carbone d'alcane du pétrole brut, la salinité de la saumure (l'eau de formation du réservoir), la concentration en co-solvant et enfin la température [101-102]. Plus particulièrement dans le cas des systèmes contenant des tensioactifs anioniques, la salinité joue un très grand rôle dans le comportement et la transition de phase des microémulsions.

Winsor [103] a été l'un des premiers à décrire le comportement de phase d'un système ternaire surfactant-huile-eau en fonction de la variation de la salinité de la phase aqueuse tel que représenté dans la figure II.5. Il a observé que lorsque la salinité augmente, le système ternaire exhibe des changements de phases remarquables. Ainsi, à de faibles concentrations en électrolyte, les surfactants sont majoritairement présents en phase aqueuse sous forme d'agrégats (micelles) permettant de solubiliser de l'huile dans l'eau et formant ainsi une microémulsion de type huile dans l'eau (O/W) en équilibre avec la phase huileuse en excès. La phase continue de la microémulsion étant l'eau avec une densité supérieure à celle de l'huile, ceci explique que la microémulsion est située en dessous de la phase huileuse (*lower phase microemulsion*). Dans ce cas de figure, on utilise généralement la terminologie Winsor Type I ou microémulsion Type II (-) car la tangente de la ligne de jonction de la microémulsion est négative (figure II.5). Dans une microémulsion type I, la taille des gouttelettes d'huile dispersée en phase aqueuse augmente avec la concentration en salinité, par conséquent la solubilisation de l'huile est

davantage augmentée, entraînant une réduction des interactions entre les groupements négatifs des tensioactifs.

A des concentrations élevées en électrolyte, la solubilisation des tensioactifs en phase aqueuse est sensiblement diminuée, résultant en des micelles inverses causées par les forces Coulombienne qui induisent une formation de microémulsion Winsor Type II ou bien Type II (+) c.à.d. une solubilisation de l'eau dans l'huile (W/O). La microémulsion est déplacée vers le haut (*upper phase microemulsion*) à cause de la faible densité de la phase externe constituée d'huile par rapport à celle de l'eau.

Pour une concentration intermédiaire en électrolyte, on retrouve un comportement de phase se distinguant par la présence de trois phases, une phase moyenne (*middle phase*) en équilibre avec la phase organique et la phase aqueuse en excès. Cette phase moyenne, définie comme étant une microémulsion de type III par Winsor, contient la majorité des espèces de tensioactifs présents dans le système. Elle est constituée d'une phase bi-continue d'eau et d'huile autrement dit, une solubilisation d'eau dans l'huile et d'huile dans l'eau sont présentes dans la microémulsion. Ce type de microémulsion est d'une importance primordiale dans la récupération améliorée du pétrole, car elle représente un état où la tension interfaciale est la plus basse. Il est utile de noter que le principal mécanisme par lequel le changement de la concentration en électrolyte induit des transitions de phases de la microémulsion type I \rightarrow III \rightarrow II est la force d'interaction électrostatique (force Coulombienne) qui se produit au niveau de la monocouche constituée de tensioactifs qui couvrent les gouttelettes dispersées entre les groupements hydrophiles des surfactants chargés négativement. Ces interactions influencent directement la courbure des gouttelettes et par conséquent ils déterminent le type et la capacité de solubilisation des microémulsions. La structure des agrégats micellaires au sein d'une microémulsion type III est assez complexe, une étude extensive de ce type de systèmes a été abordée par Bourel et al [97].

Dans le cadre de cette thèse, nous utiliserons des diagrammes d'activités que nous détaillerons dans la partie résultats et discussion (Chapitre III) pour définir les régions type I, III et II en fonction de la concentration de l'électrolyte. L'effet de la salinité sur le comportement de phase d'un système tensioactif anionique-eau-huile est représenté dans la Figure II.5.

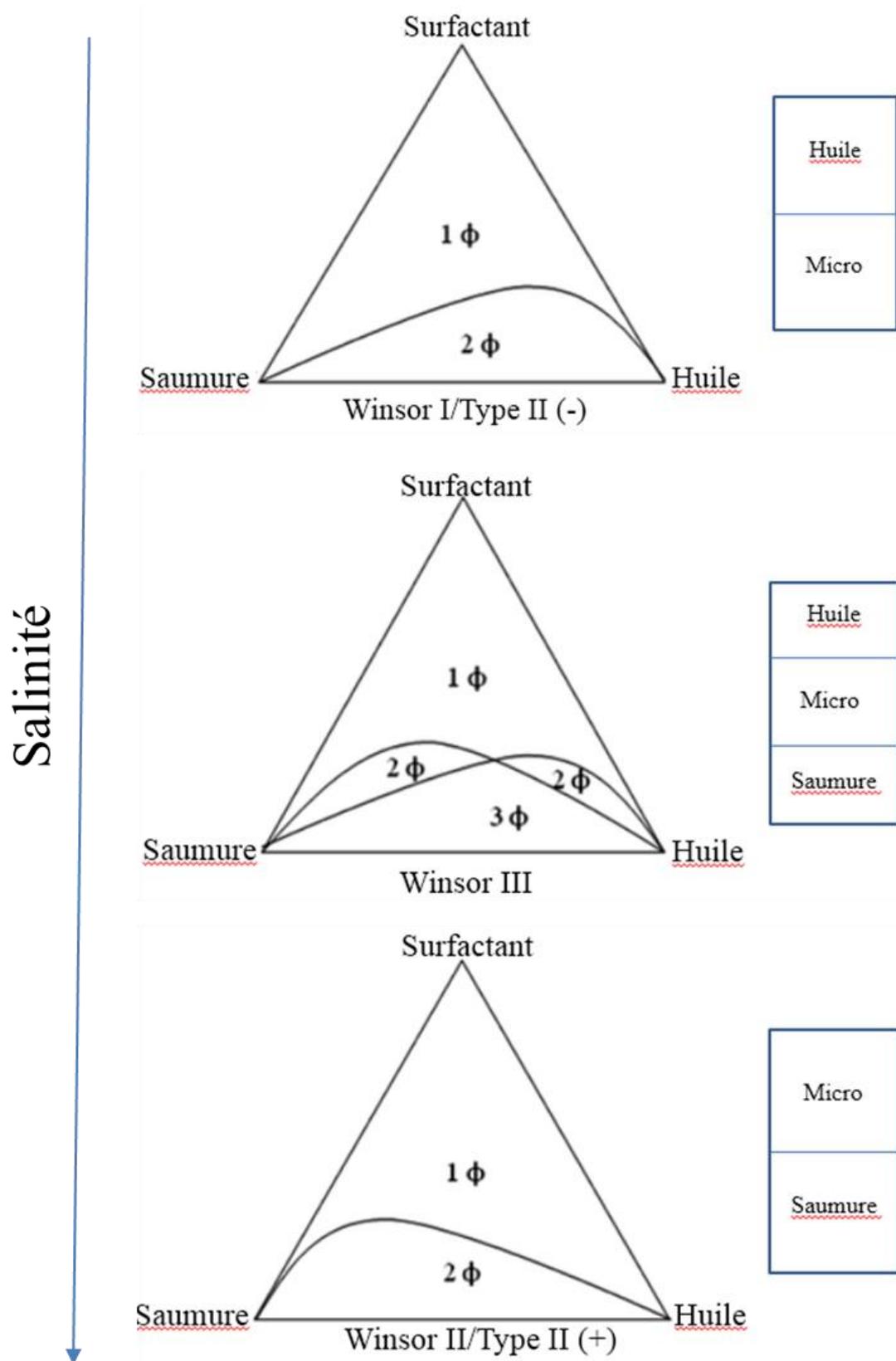


Figure II.5. Diagrammes ternaires du comportement de phase des microémulsions.

II.2.6. Comportement de phase et tension interfaciale

La Figure II.6 représente la variation des paramètres de solubilisation V_o/V_s et V_w/V_s et de la tension interfaciale en fonction de salinité. La relation empirique entre le comportement de phase des microémulsions et la tension interfaciale (TIF) a été développée par les études menées par Healy et Reed [94, 104-105]. Dans la partie supérieure de cette figure, γ_{mo} est la TIF entre la microémulsion et l'huile en excès, et γ_{mw} est la TIF entre la microémulsion et la phase aqueuse. Dans la région Type I, γ_{mo} est relativement élevée et γ_{mw} n'existe pas, alors que dans la région type II γ_{mo} n'existe pas et γ_{mw} est élevé. Dans la région type III, γ_{mo} et γ_{mw} ont des valeurs quasiment similaires, Ces deux derniers se distinguent par ailleurs par de très faibles valeurs. La concentration en électrolyte pour laquelle les deux tensions interfaciales sont égales est appelée *salinité optimale*, qui représente l'un des paramètres quantitatifs les plus importants. En effet, comme il a été mentionné dans le paragraphe I.4, une diminution de la tension interfaciale conduit à un nombre capillaire suffisamment grand pour une désaturation maximale de l'huile résiduelle. Healy et Reed ont confirmé aussi [105] que la salinité optimale dans le cas du comportement de phase des microémulsions correspond à la salinité pour laquelle on obtient un maximum de récupération d'huile résiduelle. Par conséquent le principal but recherché par les études de comportement de phase est d'identifier la salinité optimale correspondant à la plus faible tension interfaciale.

Le paramètre de solubilisation V_o/V_s est défini comme étant le rapport volumétrique de l'huile solubilisée et de surfactant, et V_w/V_s est le rapport eau/surfactant dans la microémulsion. Dans la partie inférieure de la figure II.6, ce paramètre V_o/V_s augmente en fonction de la salinité, alors que V_w/V_s diminue en fonction de celle-ci. A la salinité optimale, la quantité d'huile et de saumure solubilisées sont approximativement égales. Ceci correspond aussi à une autre définition de la salinité optimale.

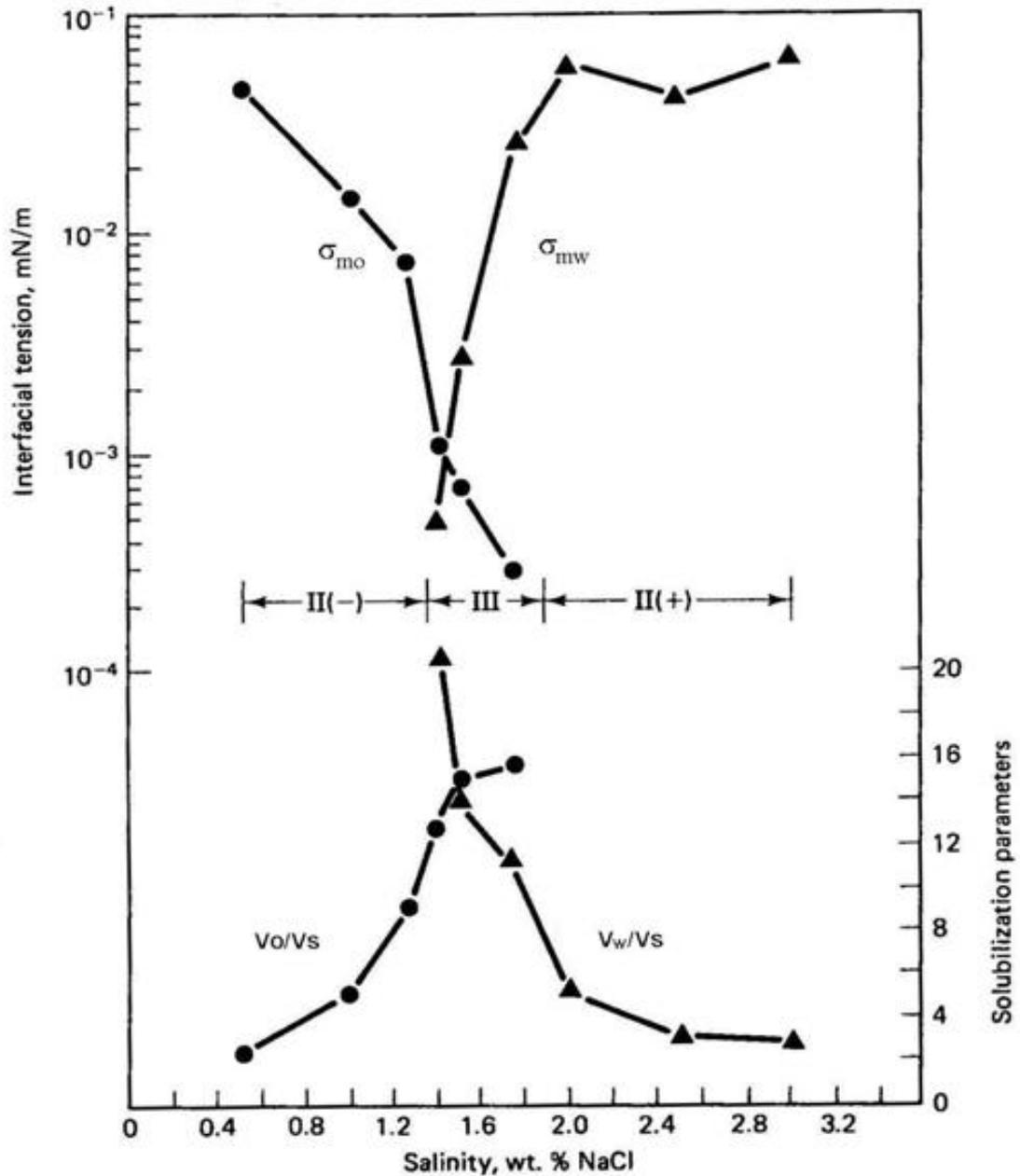


Figure II.6. Tension interfaciale et paramètre de solubilisation en fonction de la salinité [106].

Une relation théorique de proportionnalité entre le rapport de solubilisation et la tension interfaciale a été développée par Huh [106]. La corrélation de Huh (équation II.7), prédit que la TIF varie avec l'inverse du carré du rapport de solubilisation.

$$\gamma = C/(V_i/V_s)^2 \quad (\text{II. 7})$$

avec γ correspondant à la phase huileuse ou aqueuse. Dans l'équation de Huh, $C=0,3 \text{ mJ/m}^2$ est considérée comme une bonne approximation pour la plupart des pétroles bruts et microémulsions.

Il est important de mentionner que dans le cas des huiles relativement lourdes, il est difficile de distinguer la ligne de séparation des différentes phases (microémulsion, phase aqueuse et phase huileuse), par conséquent une mesure directe de la tension interfaciale est généralement effectuée pour valider les tests de comportement de phases, comme il est le cas dans cette thèse.

II.2.7. Les surfactants dans la RAP

Une bonne compréhension de la structure du tensioactif permet de maîtriser et de prédire le comportement du tensioactif lors du processus de la RAP. La principale caractéristique structurale du tensioactif comprend les groupements fonctionnels tels que l'oxyde de propylène (PO) et l'oxyde d'éthylène (EO) ainsi que la longueur et le degré de ramification de la chaîne hydrophobe (la chaîne alkyle). Aussi, grâce à un certain nombre de travaux de recherches [97, 107-108], plusieurs relations de base entre la structure et la performance du tensioactif ont été établies. L'augmentation de la chaîne du groupement fonctionnel hydrophobique tel que l'oxyde de propylène (PO) permet de réduire la concentration de la salinité optimale alors que l'augmentation de la chaîne du groupement fonctionnel hydrophile tel que l'oxyde d'éthylène (EO) présente un effet inverse. Le degré de ramification de la chaîne alkyle est aussi un facteur déterminant de la performance du tensioactif. Un degré de ramification élevé permet de réduire la formation de cristaux liquides ainsi que des microémulsions visqueuses qui peuvent engendrer des endommagements de la perméabilité de la roche de formation du réservoir.

Dans certains cas (formation de gel à l'interface, microémulsion très visqueuse, salinité optimale difficile à atteindre), la formulation des fluides alcalin-surfactant-polymère devient assez compliquée, surtout lorsque l'ajout de co-solvant et de co-surfactant devient nécessaire. L'opérateur au niveau du gisement tend surtout à minimiser la complexité de la formulation et par conséquent à supprimer les additifs tels que les co-solvants ou les co-surfactants afin de garantir la viabilité du processus. Selon les études menées par Wade et al [109], l'utilisation d'un tensioactif polyéthoxylé sulfonates avec

une chaîne hydrophobe hautement ramifiée permettrait d'obtenir des microémulsions fluides à l'interface et sans formation de gel et par conséquent de supprimer l'ajout de l'alcool à la formulation. Un tensioactif ayant une chaîne hydrophobe isotridécyle a été utilisé dans un test pilote mené par Exxon dans le gisement de Loudon. La partie hydrophile de ce tensioactif est constituée d'un segment court de groupement fonctionnel PO et EO et d'un groupement sulfate [110]. En combinant cette structure du tensioactif, aucun ajout d'alcool n'a été nécessaire. Le tensioactif hydrophobe Neodol 67 développé par *Shell Chemical*, étant constitué en moyenne de 1,5 unité de méthyles greffés le long d'une chaîne alkyle droite C₁₅-C₁₆ (non ramifiée), représente un autre type de ramification. La combinaison de tensioactifs de natures différentes tel que les tensioactifs propoxyle sulfatés avec un tensioactif oléfine sulfonates de sodium (IOS) représente une autre option afin d'éliminer le co-solvant et simplifier la formulation [111,112].

La stabilité à long terme des tensioactifs dans les conditions du réservoir est l'une des principales exigences dans les propriétés de tensioactif. L'utilisation des tensioactifs sulfatés est limitée à des températures comprises entre 50 et 60 °C et à un environnement favorable (un pH légèrement alcalin et une faible présence d'ions de calcium). Au-delà de cette température limite, les tensioactifs sulfatés risquent une hydrolyse et par conséquent la perte de leurs propriétés [113]. Les tensioactifs ayant des groupements hydrophiles tels que les sulfonates et les carboxylates, sont les plus appropriés pour des températures de formation de réservoir allant jusqu'à 120 °C. Lors de la synthèse du tensioactif oléfine sulfonate de sodium, le groupement sulfonate est ajouté à différents points le long de la chaîne alkyle, par conséquent le surfactant IOS dispose d'une structure à double chaîne, ceci représente un autre type de ramification possible. Des études de comportement de phases du tensioactif IOS avec des chaînes alkyles comprises entre C₁₅-C₁₈ et C₂₄-C₂₈ à des températures élevées ont été récemment abordées par bon nombre de chercheurs [114-117]. Cependant leurs travaux ne mentionnent pas l'effet de la présence des cations bivalents (Ca²⁺ et Mg²⁺) qui peuvent éventuellement causer la précipitation des tensioactifs de ce type. D'un autre côté, le tensioactif alpha-oléfine sulfonates (AOS) bien qu'il présente une ramification plus faible par rapport au tensioactif IOS, il ne demeure pas moins un candidat potentiel pour des conditions de réservoirs à température et salinité élevées.

Enfin, il est intéressant de mentionner que la présence importante de cations bivalents dans les roches réservoirs carbonatées peut causer une adsorption excessive des

tensioactifs sulfonates et éventuellement la formation de sel de calcium et de magnésium se traduisant généralement par une précipitation. Aussi, la plupart des travaux concernant la récupération assistée par voie chimique sont surtout orientées vers des roches réservoirs de type sandstone. Cependant, les travaux expérimentaux et les tests pilotes conduits par Adam et Schievelbein [118], ont démontré qu'un déplacement d'huile est possible à travers une roche carbonatée en combinant un tensioactif sulfonate et un sulfate éthoxylé. Le groupement éthoxylé permet une meilleure tolérance aux cations divalents. Plus récemment, en combinant les propriétés des deux surfactants anionique et non ionique éthoxylés à des fractions molaires bien précises, Al-Rubkhi et al. [119] et Al-Faraji [120] ont pu développer des solutions micellaires claires et stables dans des conditions de haute température (70 °C) et de salinité (167 g/l). L'injection de ces solutions micellaires dans des roches carbonatées d'une perméabilité de 3mD ont permis une récupération additionnelle d'huile de 10% pour une concentration totale en surfactants de 0,01% masse. La combinaison de tensioactifs de natures différentes représente une nouvelle perspective pour la récupération améliorée du pétrole dans des conditions de formation de réservoirs difficiles (roche carbonatée à faible perméabilité, température et salinité élevées)

II.3. Les Polymères

II.3.1. Définition

Les polymères sont des composés organiques à masse moléculaire très élevée. Ils sont issus de l'enchaînement covalent d'un grand nombre de motifs monomère généralement identiques ou bien différents dans certain cas. Les polyacrylamides et les polysaccharides sont les deux principaux types de polymères communément utilisés dans le processus de récupération assistée. Les polyacrylamides sont des polymères synthétiques issus de la polymérisation de l'acrylamide (Figure II.7). Ils sont solubles dans l'eau et peuvent avoir une conformation réticulée ou linéaire, avec des masses moléculaires comprises entre quelques milliers et quelques millions de g/mol [121].

Une fraction du polyacrylamide peut être hydrolysée pour produire de l'acide acrylique ; cela se traduit par une augmentation de son pouvoir viscosifiant dans l'eau sans électrolyte. En effet, les polyacrylamides sont susceptibles de voir leurs caractéristiques rhéologiques modifiées si les concentrations en sel sont élevées [121].

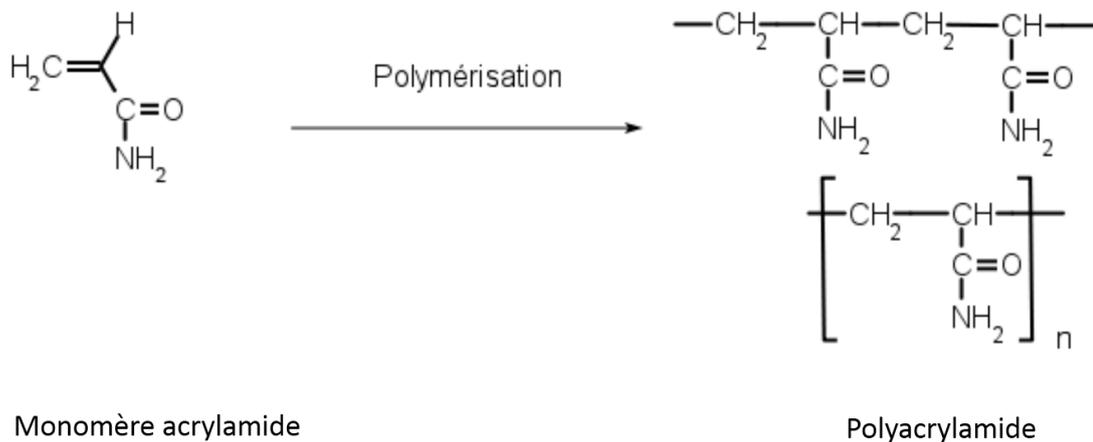


Figure II.7. Structure moléculaire de polyacrylamide (PAM).

Les polysaccharides sont des bio-polymères dotés de propriétés structurales remarquables grâce à leurs particularités de former des mailles tridimensionnelles. Une bonne partie des polysaccharides à usage industriel provient de la fermentation microbienne ; le plus utilisé en EOR est la gomme Xanthane. Les polysaccharides sont moins sensibles à la salinité et à la dégradation mécanique en comparaison avec les polyacrylamides. En effet, la chaîne principale qui compose les polysaccharides présente une certaine rigidité qui est due à des liens covalents pas très flexibles et donc à certaines orientations seulement [122]. Cette caractéristique de rigidité des polysaccharides les rend moins sensibles à une dégradation mécanique tout en maintenant une bonne viscosité et à une salinité élevées [123]. Cependant, pour une même concentration dans une eau à salinité modérée, les polyacrylamides présentent un pouvoir viscosifiant nettement plus élevé et sont moins sujet à une dégradation biologique. Enfin, l'utilisation du xanthane est limitée par rapport au polyacrylamide du fait de son coût relativement élevé.

II.3.2. Comportement rhéologique des solutions polymères

La rhéologie des solutions de polymère en phase aqueuse est un aspect très important à prendre en considération lors de la conception d'un processus de RAP. Les courbes d'écoulement et de cisaillement des solutions polymériques à base de polyacrylamide ou polysaccharides sont caractérisées par trois régions principales tel que démontré dans la figure II.8. Deux régions sont caractérisées par un écoulement Newtonien. Dans ces deux régions, le fluide polymérique présente une viscosité indépendante au taux de cisaillement. On retrouve ce comportement (Newtonien) à des valeurs de taux de cisaillement faibles et

élevés (région inférieure et région supérieure). Entre ces deux régions, une transition d'un écoulement Newtonien à un écoulement non-Newtonien se produit. Cette région de transition est caractérisée par une rhéo-fluidification du fluide polymérique en fonction du taux de cisaillement [2].

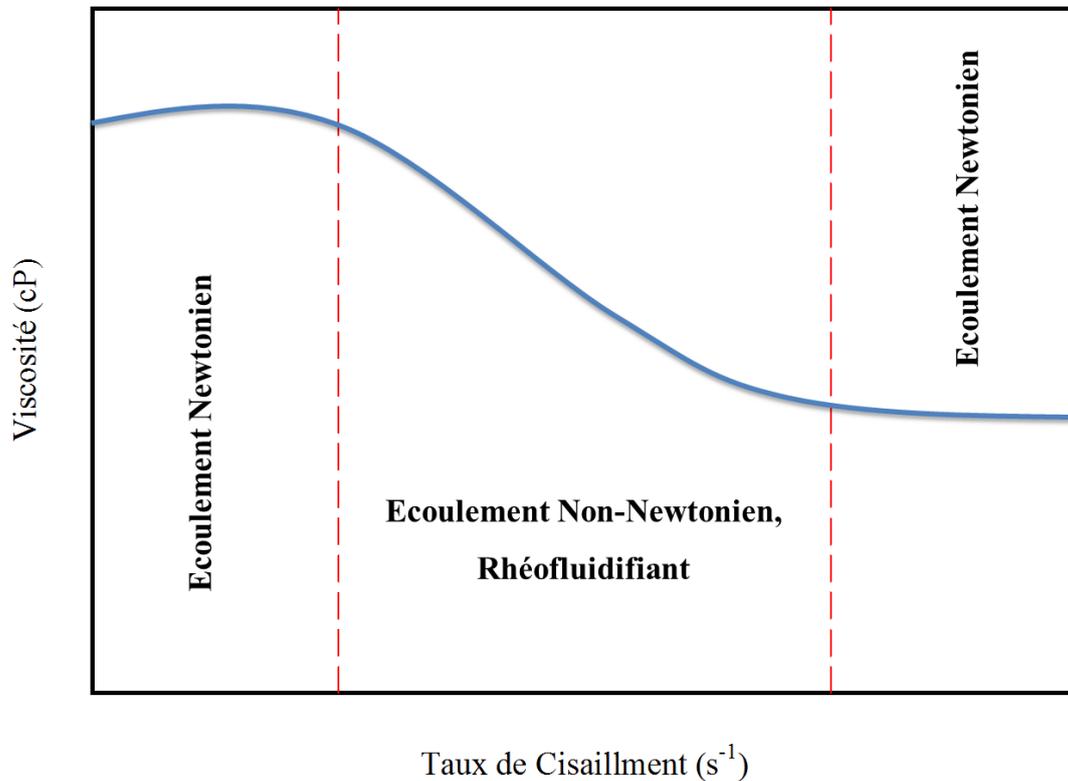


Figure II.8. Comportement rhéo-fluidifiant typique des solutions polymères.

Le comportement rhéo-fluidifiant des solutions de polymères est décrit par le modèle de Carreau [2, 124-125] représenté par la relation (II.8)

$$\frac{\mu - \mu_{\infty}}{\mu_0 - \mu_{\infty}} = \{1 + (\omega \tau)^2\}^{\frac{n-1}{2}} \quad (\text{II.8})$$

où μ est la viscosité intrinsèque de la solution de polymère, μ_0 et μ_{∞} représentent respectivement la viscosité de la région inférieure et supérieure de l'écoulement Newtonien. τ est une constante temps inverse du taux de cisaillement critique où une transition de la région Newtonienne inférieure à la région non-Newtonienne se produit. ω est le taux de cisaillement, et n est l'indice de la loi de puissance (équation II.9).

Comme nous l'avons mentionné plus haut, le comportement d'un écoulement d'un fluide Non-Newtonien est caractérisé par une viscosité qui est dépendante du taux de cisaillement. A une certaine valeur critique du taux de cisaillement, l'écoulement des solutions polymériques devient rhéo-fluidifiant, en d'autre terme la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Ceci est principalement dû à l'effet de déploiement et d'alignement de la chaîne du polymère lorsque celui-ci est exposé à un taux de cisaillement. La région d'un écoulement Non-newtonien rhéo-fluidifiant correspond à la loi de puissance décrite par l'équation (II.9).

$$\mu = k\omega^{n-1} \quad (\text{II.9})$$

k est défini comme étant le degré de la loi de puissance. L'indice n et k peuvent être Déterminés directement par l'équation de la courbe de tendance.

II.3.3. Les interactions polymères-agents chimiques en milieu aqueux

Lors du développement d'un fluide complexe ASP, de nombreuses interactions physiques peuvent avoir lieu au sein de la solution aqueuse entre le polymère et des agents chimiques tels que l'agent alcalin, les sels et les surfactants. Ces interactions peuvent conduire à des changements de la solution de polymère tels que des pertes de viscosité ou bien au contraire une augmentation de la viscosité, dégradation du polymère et enfin formation de précipités. Par conséquent, ces interactions affectent l'écoulement du fluide en milieu poreux et donc les performances du fluide et du polymère.

En particulier, l'hydrolyse en milieu aqueux est extrêmement importante en RAP. L'hydrolyse, est une réaction dans laquelle certaines molécules sont séparées en deux parties par une rupture de la liaison covalente en présence de molécules d'eau, ou bien d'ions hydroxydes (OH^-) issue de la dissolution d'un agent alcalin en phase aqueuse. Dans le cas d'un polymère de type polyacrylamide, l'hydrolyse basique (présence d'un alcalin, figure II.9) convertit le groupement amide (NH_2) en groupement carboxylique (COO^-) et en groupement d'ammoniac (NH_3) [2, 126-127]. Contrairement à une réaction d'hydrolyse classique, l'hydrolyse basique du polyacrylamide devient plus importante et plus rapide à température élevée [124]. Les charges négatives de la chaîne du polymère sont

sensiblement augmentées lors de l'augmentation de la température, résultant en des interactions de répulsion intramoléculaires plus importantes, ceci a pour effet une augmentation significative de la viscosité de la solution polymérique [128].

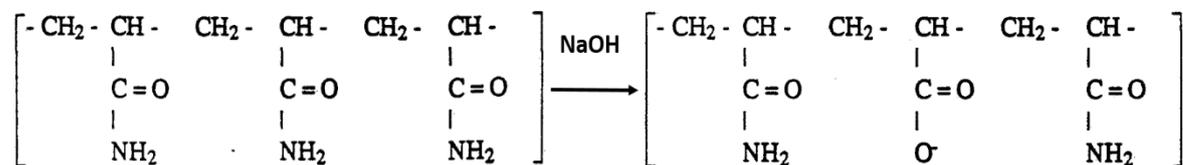


Figure II.9. Hydrolyse du polyacrylamide en présence d'agent alcalin (NaOH).

L'hydrolyse du polyacrylamide est caractérisée par une cinétique de réaction rapide dès le départ, puis elle devient significativement plus lente au cours du processus. Le groupement amide joue un rôle de catalyseur dans la réaction d'hydrolyse résultant en une réaction rapide, toutefois au fur et à mesure de la conversion de ces groupements amides en groupement carboxyliques, la réaction est ralentie par l'effet de répulsion électrostatique entre la chaîne du polymère et les ions d'hydroxydes présents dans la solution [124, 127]. D'autre part, le ralentissement de la vitesse de réaction est aussi dû à l'augmentation de la viscosité de la solution qui par conséquent ralentit la diffusion des réactifs, cette augmentation de la viscosité est causée par la croissance de la taille des globules macromoléculaires [127].

La présence de sels peut aussi influencer considérablement le comportement rhéologique des polymères en milieu aqueux. L'effet de la présence de différents types de sel sur le comportement rhéologique des solutions de polyacrylamide partiellement hydrolysées (PAPH) a été abordé en détails par Nasr-El-Dine et al [124]. Dans de l'eau desionisée, les chaînes du polymère PAPH sont plus tendues et alignées à cause des interactions électrostatiques de répulsion, par conséquent le rayon hydraulique est nettement plus grand. Ce dernier est le principal facteur qui définit la viscosité d'une solution polymérique. Un large rayon hydraulique de la molécule du polymère, signifie une viscosité plus élevée. Lorsque le polymère (PAPH) est solubilisé dans de la saumure, les cations divalents présents dans la phase aqueuse auront un effet écran au niveau de la distribution des charges négatives de la chaîne du polymère, autrement dit ; les cations divalent diminuent les forces de répulsions. Cet effet des cations divalents a pour conséquence un repliement et une réduction du rayon hydraulique de la chaîne du polymère et de même une diminution du degré d'enchevêtrement des chaînes de

polymères. Les effets des cations divalents cités auront pour conséquence une augmentation du taux de cisaillement critique. De par leurs charges positives plus importantes, l'effet écran des cations divalents sur la distribution des charges négatives de la chaîne du polymère est beaucoup plus prononcé par rapport aux cations monovalents, par conséquent le repliement de la chaîne du polymère se produit à de faibles concentrations en cations divalents [124, 129].

Enfin, il faut noter que la compatibilité des polymères avec les conditions du réservoir est sensiblement similaire à celle des surfactants, la non compatibilité se traduit soit par une séparation de phase ou bien la formation de précipités (voir partie II.2.3). L'une des études préliminaires concernant la stabilité des polymères de type polyacrylamide partiellement hydrolysés en phase aqueuse en présence de cations divalents, a été abordée par Zaitoun et Potie [130]. Ces auteurs stipulent qu'une forte présence de cations divalents à une température supérieure à 80°C, peut entraîner une formation de précipités du polymère polyacrylamide hydrolysé à 33%. Ces mêmes observations ont été confirmées par Levitt et Pope [129] plus tard. Une diminution de la température et de la concentration des cations monovalents permettraient de réduire la concentration critique de calcium qui fera précipiter le polymère PAPH [129]. La précipitation est causée par le phénomène de fixation sur les sites pour les polymères PAPH ayant un degré d'hydrolyse élevé. Alors que pour les PAPH avec un faible degré d'hydrolyse, la précipitation est causée par une faible solvatation [129].

II.3.4. Les Polymères dans la RAP

L'un des principaux gisements ayant subi un processus de RAP à grande échelle par injection de solutions de polymère se trouve principalement en Chine (gisements de Daqing et Shengli). La technique du *Polymer Flooding* a permis une récupération approximative de 250 000 baril de pétrole par jour à partir de ces deux gisements et ceci en 2004 et permet actuellement de récupérer 11 % d'huile en plus par rapport au taux de récupération par la technique primaire [131]. Les nombreux tests d'injection de solution de polymère effectués depuis des décennies dans le gisement Daqing a permis une collecte considérable d'informations. En quelques années, la production en récupération tertiaire est passée de 2 millions de tonnes par an en 1996 à un maximum de 10,57 millions de tonnes

par an en 2002 [132] avec une valeur moyenne de production de 10 millions de tonnes par an entre 2002 et 2007.

Le procédé *polymer flooding*, consiste à injecter un mélange eau-polymères afin d'augmenter la viscosité de l'eau d'injection et d'améliorer le rapport de mobilité M (voir équation I.10) par une augmentation des forces visqueuses. Théoriquement, le processus de récupération de l'huile par injection de solution polymérique ne contribue pas à un déplacement microscopique de l'huile piégée dans le système poreux de la roche-réservoir mais surtout un déplacement macroscopique par un meilleur balayage du réservoir. En effet, l'augmentation de la viscosité n'est pas suffisante à elle seule pour contrebalancer les forces capillaires et contribuer au dé-piégeage des gouttes d'huiles résiduelles.

La principale fonction du polymère n'est pas une réduction de la tension interfaciale entre l'huile et la phase aqueuse mais principalement une réduction de la mobilité M entre l'huile et l'eau en dessous de l'unité. La saturation d'huile résiduelle n'est donc pas diminuée dans le puits, mais la quantité de fluide nécessaire pour la déplacer est plus faible telle qu'il peut être illustré dans la figure II.10.

Avec l'injection d'eau, la quantité maximale d'huile à déplacer sera atteinte avec un certain volume injecté. La même quantité d'huile sera déplacée avec un volume inférieur d'une formulation eau-polymère dont la viscosité présente une valeur entre 10 et 100 fois plus grande par rapport à celle de l'eau. En théorie, il n'y a pas moyen de modifier la saturation d'huile résiduelle avec l'injection de polymère. Les échecs les plus souvent rencontrés dans les opérations de *polymer flooding* sont la perte du polymère (par adsorption sur la roche) et la dégradation mécanique de la formulation dépendant des contraintes de cisaillement élevées pendant l'injection [133], mais aussi une faible injectivité due à la viscosité de la phase aqueuse se traduisant le plus souvent par une progression lente des fluides et donc un faible rendement de production [134]. La stabilité thermique du polymère à long terme doit être aussi soigneusement évaluée lors de la conception du processus RAP.

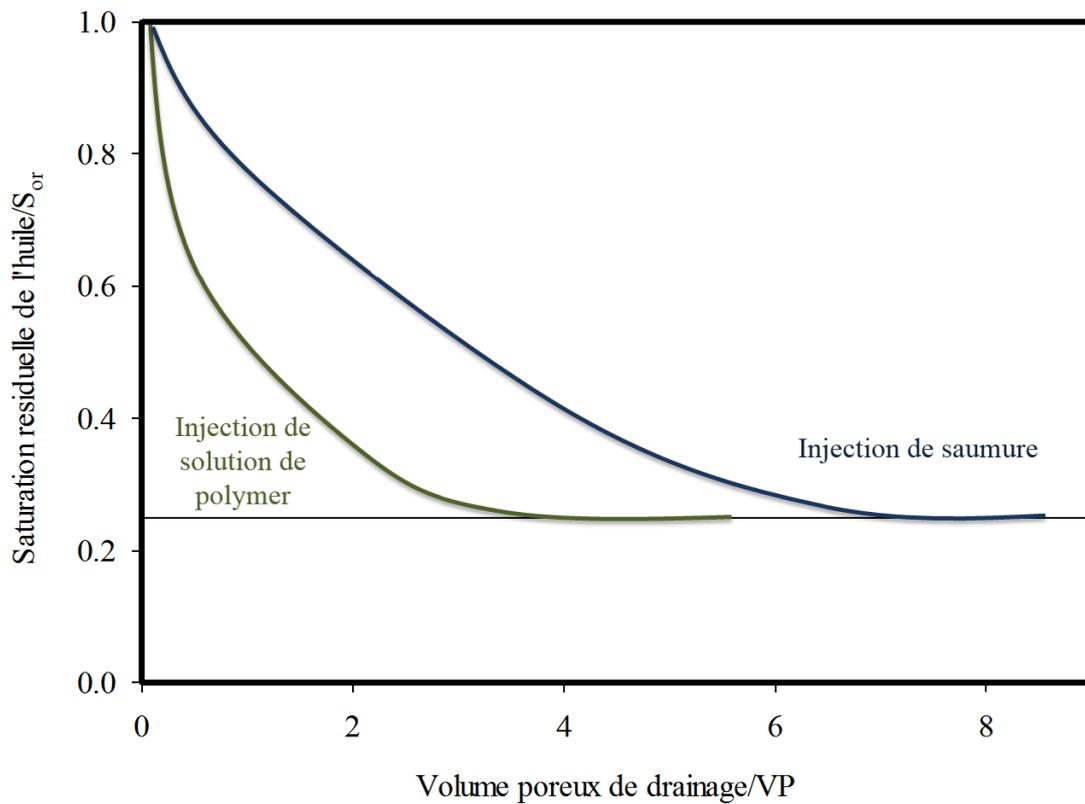


Figure II.10. Comparaison du volume de drainage par injection de saumure et de solution polymérique à viscosité élevée en fonction de la désaturation de l'huile résiduelle.

Les caractéristiques idéales d'un réservoir pour un processus de récupération par injection de solution de polymère sont des gisements avec une roche-réservoir à perméabilité élevée (pour une progression rapide du fluide et un faible endommagement de la perméabilité) et de type Sandstone (adsorption excessive dans le cas des roches carbonatées) [135]. Par ailleurs, dans les cas des gisements ayant une perméabilité fortement hétérogène, ce type de formulation permet d'atténuer l'effet de contraste de la perméabilité, en évitant l'apparition de chemins préférentiels. Il faut retenir que les conditions de cisaillement dans un puits peuvent aller au-dessus de 100 s^{-1} pendant le drainage, alors qu'une valeur de 10 s^{-1} est généralement considérée comme étant une valeur moyenne typique [136,137]. Dans le cas des injections le taux de cisaillement peut même atteindre 1000 s^{-1} dans certains cas [138].

II.4. Le procédé alcalin-surfactant-polymère (ASP)

Le potentiel de récupération du pétrole par voie chimique peut être considérablement élargi par une combinaison de deux ou trois agents chimiques en un seul bouchon d'injection [139] car elle permet d'intégrer les propriétés ainsi que les avantages de chaque agent chimique. La plupart des procédés de récupération améliorée du pétrole par voie chimique à l'échelle du réservoir consistent en des injections simultanées d'alcalin-surfactant (AS), surfactant-polymère (SP) ou bien alcalin-surfactant-polymère (ASP) [140-146].

Principalement due à des pertes des surfactant par une adsorption excessive sur la roche réservoir, l'injection de solution micellaire sans additifs n'est pas considérée comme un processus économiquement attractif [147]. En effet, le prix des surfactants est l'un des principaux facteurs limitant l'utilisation du procédé EOR par voie chimique. Par conséquent, limiter la consommation des surfactant par adsorption est un facteur clé d'un procédé chimique viable économiquement. Dans le cas d'une injection simultanée alcalin-surfactant, l'agent alcalin contribue à augmenter l'efficacité du procédé EOR en limitant l'adsorption des surfactants. D'autre part, une production substantielle d'agent de surface peut avoir lieu dans le cas des huiles ayant une acidité relativement élevée. Dans le cas des réservoirs ayant une eau de formation (saumure) élevée en salinité et plus spécialement en cations divalents tels que le calcium, l'utilisation des agents alcalins n'est pas recommandée et donc l'injection de surfactant-polymère serait plus appropriée [133, 148-149].

Pour des réservoirs ayant une eau de formation avec une salinité totale faible (<10.000 ppm), l'agent alcalin est généralement utilisé en combinaison avec des surfactants synthétiques pour une diminution substantielle de la tension interfaciale. Par exemple, dans le cas des deux très grands gisements pétrolifères de Daqing (Chine) et Mangala (Inde), le procédé ASP a généré des récupérations d'huile résiduelles très importantes, la salinité totale de l'eau de formation est aux alentours de 8 000 ppm [150-155]. Une faible salinité permet de maintenir une bonne viscosité de la solution de polymère injectée, cependant dans le cas de l'injection de solution de surfactant et dont le principal but est de réduire la tension interfaciale, une faible salinité risque d'entraîner un comportement de phase au-dessous de la salinité optimale (Type I). Par conséquent, afin de

contourner ce genre de compromis liés à chaque agent chimique de manière individuelle, une injection de fluide complexe alcalin-surfactant-polymère est plus favorisée dans le cas des gisements de Daqing et Mangala, et ce malgré une acidité d'huile inférieure à 0,1 mg KOH/ g d'huile dans le cas du gisement de Daqing.

L'une des expériences les plus notables recommandant une injection simultanée d'un système complexe composé de trois agents chimiques a été réalisée par Nas-El-din et al [124], le système utilisé contenait un polymère de type polyacrylamide pour le contrôle de mobilité, un carbonate de sodium comme agent alcalin pour la saponification de l'huile et l'hydrolyse du polymère et un tensioactif non-ionique (Triton X-100). A cet effet, il est important de mentionner que l'utilisation d'un surfactant de type non-ionique comme composé majeur dans l'injection de solution micellaire demeure assez négligeable et ce malgré leur coût relativement faible par rapport aux surfactants anioniques [156].

L'injection de fluide complexe ASP nécessite de faibles concentrations de surfactant, par conséquent il est reconnu comme étant le principal processus de récupération améliorée du pétrole par voie chimique et le plus économique. D'un point de vue pratique, le principal objectif du processus ASP est de réduire au maximum la concentration des agents chimiques ainsi que du volume ASP injecté par unité d'huile produite. En effet, la rentabilité du processus ASP par rapport à l'huile additionnelle récupérée est sensiblement liée à la quantité des agents chimiques et au volume du fluide ASP injecté. Généralement les concentrations moyennes de l'agent alcalin, de surfactants et de polymère injectés dans le même bouchon est respectivement de 1,28 %, 0,28 % et 0,15% masse, ces valeurs correspondent au produit de la concentration des agents chimiques (% masse) et du volume du fluide ASP injecté en équivalent du volume poreux de la roche (VP %). Ces informations issues du gisement pilote ayant recours à des injections de ASP peuvent servir de base à des projets d'EOR futurs. Chang et al [146] ont énuméré les coûts (dollars) des agents chimiques par baril de pétrole produit de la manière suivante : agents alcalins, 0,12 ; surfactants, 2,2 ; et le polymère PAPH, 1,03. Lorsque ces agents chimiques sont utilisés en un seul bouchon ASP, le rapport du coût alcalin, surfactant et polymère est de 1 :4 :1,3 par conséquent le surfactant lui seul coûte plus de la moitié des trois agents chimiques réunis.

Le procédé ASP peut permettre aux opérateurs de prolonger le cycle de récupération d'un réservoir pétrolifère et d'extraire des réserves de pétrole supplémentaires

actuellement inaccessibles par des techniques EOR conventionnelles telles que l'injection d'eau. La technique du processus ASP démontre une grande maturité, comme en témoigne l'intérêt croissant des deux institutions académiques et industrielles dans le recours aux procédés ASP pour la récupération des huiles lourdes. La combinaison des trois agents chimiques alcalin, surfactant et polymère en un seul bouchon d'injection a de certaines proportions, permet d'intégrer les avantages et les propriétés de chaque agent chimique et par conséquent d'augmenter le potentiel de récupération d'huile résiduelle. En effet chacun des agents chimiques contribue de manière individuelle au mécanisme de récupération de l'huile résiduelle, les surfactants et les agents alcalins à l'échelle microscopique alors que le polymère agit surtout à l'échelle macroscopique par conséquent les fluides ASP permettent d'intégrer un déplacement microscopique et macroscopique de l'huile résiduelle au niveau de la roche-réservoir. Plus encore, les présences simultanées de deux ou trois de ces agents conduit le plus souvent en un synergisme qui se reflète par un taux de récupération additionnel d'huile exceptionnel [157].

II.4.1. Synergisme dans le processus Alcalin-Surfactant-Polymère

Donaldson et Crocker [158] ont réalisé des tests de déplacement microscopique d'huile résiduelle par une injection de solution de 1000 ppm d'hydroxyde de sodium suivie de solution de surfactant non-ionique et enfin un mélange de ces deux derniers. Ces expériences ont été réalisées dans une cellule Hele-Shaw et l'huile étant du pétrole brut. Ils remarquèrent que seulement 1-3% d'huile additionnelle est récupérable par injection de surfactant ou de NaOH seuls, mais l'injection de solution contenant le mélange des deux avait permis une désaturation totale de l'huile résiduelle. Ces facteurs de récupération d'huile résiduelle par injection de solution alcaline, de polymère et de ASP à l'échelle du laboratoire ont été reportés par Olsen et Al [64], les facteurs de récupération issue de l'injection de solution alcaline et de polymère étaient respectivement de 10% et 11,6%. La somme de ces facteurs est donc de 21,6%, cependant le facteur de récupération d'une injection de solution complexe ASP a été de 45,3%. Le facteur de récupération par injection de solution de surfactant n'a pas été reporté dans ces travaux, cependant même si on devait l'estimer généreusement à 15 %, la somme du facteur de récupération des trois séries d'injections (alcalin, surfactant et polymère) ne serait que de 36,6% alors qu'une injection simultanée de ces trois agents résulte en un facteur de production de 45,3%. Ceci met clairement en évidence le synergisme du processus ASP.

Quelques décennies auparavant, les injections de solution micellaire contenaient des concentrations en tensioactifs de quelques pourcents. Actuellement dans les projets ASP, la concentration en surfactant est d'un ordre plus faible. Plusieurs facteurs contribuent à la réduction de la concentration en surfactant qui est principalement due aux synergismes et aux interactions favorables durant l'injection des fluides ASP [159], ces facteurs peuvent être résumés comme suit

- L'agent alcalin permet d'altérer la mouillabilité de la roche réservoir et agit comme agent inhibiteur d'adsorption des surfactants et permet d'optimiser leurs efficacités, spécialement dans le cas des surfactants anioniques [160-164] étant donné que la surface des roches de calcite est chargée négativement à un pH élevé résultant en des interactions de répulsions envers les tensioactifs anioniques chargés aussi négativement.
- Dans certains cas, l'agent alcalin permet de réduire la dureté de l'eau par formation de complexes avec les cations divalents et d'améliorer le balayage de la roche. Cet effet est préférable dans des roches ayant une perméabilité très élevée.
- La principale différence entre le processus ASP et le processus SP, est que dans le premier cas il y'a existence de deux surfactants de natures différentes, le surfactant synthétique injecté et les surfactants naturels générés par réaction de saponification entre l'huile acide et la solution alcaline [55, 165-166]. Le surfactant synthétique est ajouté à des concentrations modérées pour ajuster la salinité optimale et de même pour une réduction substantielle du coût [167].
- La formation d'émulsion entre la phase aqueuse contenant les surfactants synthétiques et naturels et l'huile permet un meilleur balayage de la roche-réservoir. Le polymère contribue à la stabilisation des émulsions grâce une viscosité élevée de la phase aqueuse qui permet de retarder la coalescence des particules dispersées.
- Il existe une adsorption compétitive entre le polymère et le surfactant sur la roche-réservoir. Par conséquent, l'addition d'un polymère permet de réduire l'adsorption des surfactants et vice versa.
- L'ajout de polymère résultant en une phase aqueuse plus visqueuse permet de transporter les alcalins ainsi que les surfactants dans des endroits inaccessibles pour les fluides non-visqueux et par conséquent le polymère joue un rôle de vecteur pour les agents chimiques.

En plus des effets bien reconnus des surfactants sur la réduction de la tension interfaciale (TIF) entre l'huile et l'eau, les agents alcalins ainsi que le polymère peuvent aussi avoir des effets sur la TIF. Par contre, il n'existe pas de consensus sur le mécanisme lié à la réduction de la TIF en présence de polymère. Il est communément admis que l'effet du polymère sur la TIF est minime. Certains pensent que le polymère peut protéger le surfactant de former des complexes avec les cations divalents résultant en une meilleure réduction de la tension interfaciale. D'autres suggèrent que les polymères peuvent s'adsorber au niveau de l'interface pour former une couche interfaciale mixte ayant une densité électrique élevée permettant une réduction substantielle de la TIF.

CHAPITRE III: MATERIELS ET METHODES

Le processus de formulation et d'optimisation de fluide complexe Alcalin-Surfactant-Polymère passe par une série d'études expérimentales selon les étapes suivantes :

- Test de compatibilité des agents chimiques avec l'eau de formation du réservoir (saumure) dans les conditions du réservoir (51°C).
- Optimisation des formulations alcalin-surfactant-polymère par des études de comportement de phase et de développement des diagrammes d'activités
- Etudes de la dynamique de la tension inter-faciale entre les fluides complexes et l'huile
- Effet de la concentration de l'agent alcalin et des surfactants sur la viscosité des solutions de polymère par une étude rhéologique (courbes d'écoulements)
- Evaluations des performances des fluides complexes formulés par des tests de déplacement de l'huile résiduelle (*Core Flood*)

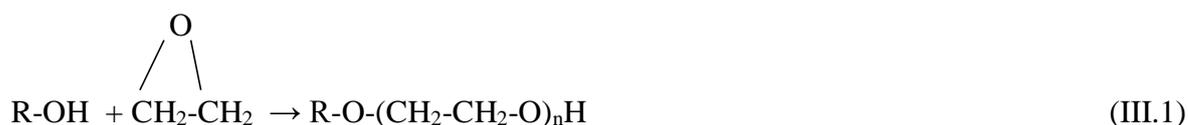
Dans les travaux de cette thèse, toutes les expérimentations sont menées à une température de 51 °C et une salinité totale fixée à 6 700 ppm représentant les conditions du réservoir ciblé pour notre recherche.

III.1. Matériels

III.1.1. Les Surfactants

Le principal facteur lors d'un développement d'un fluide complexe est le choix approprié des agents chimiques. Pour cela, nous avons ciblés des surfactants de grandes masses moléculaires avec des chaînes alkyles hautement ramifiées développés par BASF et Sasol. Nous avons porté un intérêt particulier sur une série de tensioactifs non-ioniques poly-éthoxylés et un tensioactif anionique poly-propoxylé ayant respectivement une structure moléculaire générale comme suit : $C_{13}-O-(CH_2-CH_2-O)_x-H$ ($C_{13}EO_x$, $x = 10, 13, 18$); $C_{17}-O-(CH_2-CH_2-O)_x-H$ ($C_{17}EO_x$, $x = 7, 13$). Le surfactant anionique considéré dans cette étude est un poly-propoxylé ayant la structure suivante $C_{14-15}-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_8-SO_3Na$ ($C_{14-15}(PO)_8SO_4Na$).

Les tensioactifs non-ioniques poly-éthoxylés sont issues d'une réaction catalytique entre l'oxyde d'éthylène et un alcool gras résultant en un alcool poly-éthoxylés (réaction III.1), la réaction est plutôt rapide et exothermique. Les groupements hydrophiles de ces tensioactifs sont de longues chaînes polaires éthoxylées tel qu'il a été mentionné par le fournisseur (BASF). Lors de la synthèse de ces tensioactifs, l'oxyde d'éthylène (EO) ne se fixe pas quantitativement sur les groupes réactifs (l'alcool), par conséquent les produits ne se présentent pas sous forme de composés uniformes sur le plan chimique mais sont plutôt des mélanges d'homologues avec divers degrés d'éthoxylation. Autrement dit, pour un même tensioactifs le produit est poly-dispersé correspondant à une courbe de Gauss, avec x la moyenne du nombre d'oxyde d'éthylène. Une procédure simple et rapide concernant la synthèse des tensioactifs non-ioniques est donnée par Gale et al. [168]. Le nombre du groupement hydrophile d'oxyde d'éthylène permet d'ajuster le HLB du tensioactif. Plus le nombre est grand et plus le tensioactif est hydrophile pour une chaîne alkyle ayant le même nombre de carbone. Les produits des tensioactifs non-ioniques utilisés contiennent 100% de masse active (sans alcool résiduelle) et sont utilisés tels qu'ils ont été fournis. Les produits de la série des tensioactifs non-ioniques sont présentés sous forme de solide et donc un chauffage gradué à une température maximale de 50 °C est nécessaire pour liquéfier le produit suivit d'une homogénéisation par simple agitation pour la préparation des solutions.



Le surfactant anionique sélectionné dans notre étude, est un poly-propoxylé dont le groupement hydrophobe principal est la chaîne alkyle ramifiée et à moindre mesure la chaîne polypropoxylée contenant huit moles d'oxyde de propylène (PO). La partie hydrophile et le groupement sulfaté avec un contre ion correspondant qui est un cation de sodium ($-\text{SO}_3\text{Na}^+$). Ce type de tensioactifs est issu d'une réaction de propoxylation d'un alcool gras résultant en un tensioactif non-ionique poly-propoxylé non soluble dans l'eau, suivie d'une réaction de sulfatation du tensioactif non-ionique afin d'obtenir un tensioactif anionique soluble avec un HLB équilibré. L'oxyde de propylène est plutôt hydrophobe, par conséquent plus nombre de PO est grand est plus le tensioactif est hydrophobe. La masse active du produit du tensioactif poly-propoxylé est >80% et utilisé tel que fournie sans

aucun traitement préalable. Les composés résiduels du produit qui sont inférieurs à 20% sont des tensioactifs non-ioniques poly-propoxylés non sulfatés. La technique de fabrication résultant en une pureté remarquable (>80%) est brevetée par le fournisseur Sasol [169]. Les concentrations massiques du tensioactif anionique poly-propoxylé mentionnées dans cette thèse correspondent au produit brut, par conséquent une concentration de 0,1% en masse de ce produit représente une concentration de 0,08% en masse de matière active.

Afin d'avoir une meilleure interprétation des mécanismes liée à la réduction de la tension interfaciale et l'enjeu de la structure des surfactants, nous avons sélectionné un tensioactif anionique model représenté par le dodécylsulfate de sodium (SDS). Le produit est sous forme de poudre blanche fine fourni par Sigma-Aldrich ayant une pureté de 99%. Le tableau III.1 représente un récapitulatif des tensioactifs sélectionnés dans cette étude et leur structure moléculaire générale en plus de quelques caractéristiques.

Tableau III.1. Structures moléculaire des surfactants sélectionnés dans l'étude.

| Structure moléculaire | Nature | Masse | Aspect à 25°C |
|---|-------------|-------|------------------|
| $C_{13}\text{-H}_{27}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{-OH}$ | Non-ionique | 100% | Solide/Blanc |
| $C_{13}\text{-H}_{27}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_{13}\text{-OH}$ | Non-ionique | 100% | Solide/Blanc |
| $C_{13}\text{-H}_{27}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_{18}\text{-OH}$ | Non-ionique | 100% | Solide/Blanc |
| $C_{17}\text{-H}_{35}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_{7}\text{-OH}$ | Non-ionique | 100% | Solide/Blanc |
| $C_{17}\text{-H}_{35}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_{13}\text{-OH}$ | Non-ionique | 100% | Solide/Blanc |
| $C_{14-31}\text{-H}_{29-31}\text{-(OCH}_2\text{CH(CH}_3))_8\text{-O-SO}_3\text{Na}$ | Anionique | >80% | Liquide/jaunatre |
| $C_{12}\text{-H}_{25}\text{-O-SO}_3\text{Na}$ | Anionique | >99% | Poudre/Blanche |

III.1.2. Le Polymère

L'agent viscosifiant de la phase aqueuse sélectionné dans notre étude est un polymère de type polyacrylamide partiellement hydrolysé (FLOPAM 3630S) fourni par SNF Floerger (France). Le degré d'hydrolyse et la masse moléculaire du polymère sont respectivement de 27% et de $18,5 \times 10^6$ g/mol. L'hydrolyse permet de générer une charge

anionique dans le polymère (figure III.1). Le produit est présenté sous forme de poudre granulé sèche hautement soluble en phase aqueuse, la masse active du produit est de 87% et utilisé tel que fourni sans traitement préalable. Le choix de ce type de polymère est motivé d'une part, par son aptitude à générer des solutions très visqueuses à des concentrations relativement faibles en plus d'une solubilité rapide en eau. D'autre part, ce même polymère a fait l'objet d'une récupération améliorée du pétrole au niveau du réservoir que nous avons ciblé dans notre recherche et de même hautement recommandé par la compagnie pétrolière.

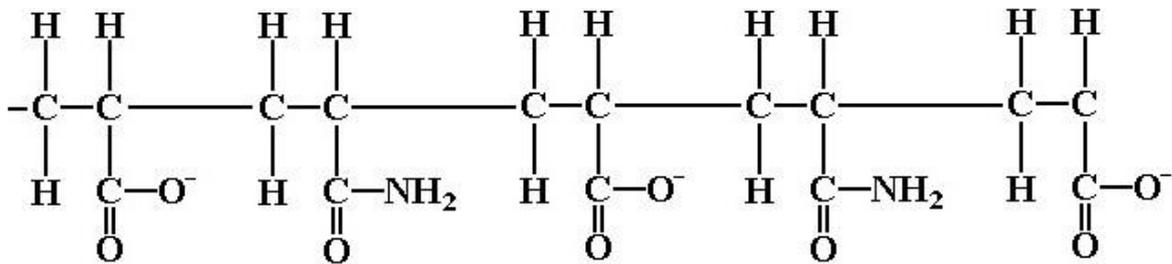


Figure III.1. Structure moléculaire générale du polymère PAPH [170].

III.1.3. Agent alcalin et agent de séquestration

Dans notre étude nous avons ciblé un agent alcalin relativement faible représenté par le carbonate de sodium (Na_2CO_3) provenant de Qualigens Fine Chemicals avec une pureté de 99,9%. Le principal but recherché par l'ajout de Na_2CO_3 est d'augmenter le pH de la solution du fluide complexe afin de favoriser une production substantielle de surfactant par réaction de saponification avec le pétrole acide. Les concentrations de l'agent alcalin prisent en considération dans notre recherche varient de 0,0 à 2,0 % en masse. Afin d'éviter la formation complexes insoluble dans l'eau par interaction entre les cations divalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) et le carbonate de sodium, un agent de chélation de cations divalent est ajouté préalablement à la saumure à une concentration de 0,1 % en masse avant toute expérience ou préparation de fluide complexe. L'agent de chélation est le tri-poly-phosphate de sodium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) fourni par Sigma-Alrich ayant une pureté de 85%. Les produits des deux agents (alcalin et chélate) sont sous forme de fine poudre blanche.

III.1.4. Saumure synthétique

La saumure est d'une salinité totale modéré (inférieure à 7 g/L) la composition de la saumure est donnée dans le tableau IV.1 chapitre résultats et discussions. La saumure synthétique a été préparé en utilisant une eau dé-ionisé avec une conductivité de 5-8 $\mu\text{S}/\text{cm}$, les agents chimique constituant la saumure et leurs concentrations sont donnés comme suit :

Chlorure de sodium (NaCl) fournie par Fulka Analytical avec une pureté de 99,5% est utilisé a une concentration de 6,05 g/L.

Chlorure de Calcium bi-hydraté ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) fournie par Riedel-deHaen avec une pureté > 99% est utilisé à une concentration de 0,216 g/L.

Chlorure de magnésium hexa-hydraté ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fournie par Kanto Chemical avec une pureté de > 99% est utilisé à une concentration de 0,16 g/L.

Sulfate de sodium (Na_2SO_4) fournie par Fulka ayant une pureté > 99% est utilisé à une concentration de 0,497 g/L.

Bicarbonate de sodium (NaHCO_3) fournie par Sigma-Aldrich avec une pureté de 99.5% est utilisé à une concentration de 0,253 g/L.

Il est important de mentionner que la saumure doit être totalement translucide sans formation de précipités, par conséquent le bicarbonate de sodium est dissous dans l'eau dé-ionisée a part puis mélanger aux autres agents chimique afin d'éviter la formation de complexes non soluble entre les cations divalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) avec les bicarbonates (HCO_3^-). La densité ainsi que la viscosité de la saumure est respectivement de $1,009 \text{ g}/\text{cm}^3$ et 0,568 cP.

III.1.5. L'huile (pétrole brut)

Un seul type de pétrole en provenance du réservoir ciblé est pris en considération dans notre recherche. Le pétrole brut est collecté directement du puits de production. L'huile est filtrée avec un filtre poreux en acier de 7 μm puis séparée de l'eau par simple décantation à une température de 51 °C. La viscosité du pétrole brut a été mesurée par un

rhéomètre de type Brookfield DV-III, la viscosité apparente de l'huile est constante en variant le taux de cisaillement de 0,1 à 1000 s⁻¹ (fluide Newtonien). La densité à 51 °C ainsi que l'acidité de l'huile ont été mesurées respectivement par un densitomètre de type Anton Paar DMA-4500M et par titrateur automatique Mettler Toledo T50. Les propriétés du pétrole brut sont reportées dans le tableau IV.1 Chapitre résultats et discussions.

III.1.6. Carottes de roche

Des roches de Bentheimer et de Berea ont été sélectionnées pour les tests de déplacement de l'huile résiduelle (*Core Flood*) et l'évaluation des performances des fluides ASP formulés. Ces deux roches sont des grès consolidés (Sandstone) majoritairement formées de Quartz. Comme on peut l'apercevoir dans le tableau III.2, la composition minéralogique de ces deux roches résultant d'une analyse qualitative et quantitative de diffractométrie à rayon-X est sensiblement similaire, par conséquent la principale différence entre les deux est la perméabilité. En effet la perméabilité absolue (perméabilité à l'eau) est de 3000 mD et 200 mD respectivement pour les roches de Bentheimer et Berea. L'objectif de ce contraste est d'évaluer les performances des fluides ASP dans un grand éventail de perméabilité. Cependant, il est important de mentionner que les Bentheimer sont les plus représentatives de la roche de formation du réservoir ciblé dans notre recherche.

Tableau III.2. Composition minéralogique quantitative et qualitative obtenue par analyse DRX des roches sélectionnées pour le test déplacement de l'huile résiduelle

| Minéral | Formule chimique | Bentheimer | Berea |
|-------------|--|------------|-------|
| Quartz | SiO ₂ | 97,5% | 94% |
| Feldspath | (Ba,Ca,Na,NH ₄)(Al,B,Si) ₄ O ₈ | 2,0% | 3,0% |
| Dolomite | CaMg(CO ₃) ₂ | T | T |
| Sidérite | FeCO ₃ | T | T |
| Kaolinite | Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ | 0.5% | 2,0% |
| Chlorite | (Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ | T | T |
| Illite/mica | (K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ ((OH) ₂ ,(H ₂ O)) | T | T |

T: trace

Le choix de ces types de roche (Bentheimer, Berea) est motivé d'une part par le fait que le réservoir potentiel ciblé dans cette présente étude est de formation minéralogique constituée de grès consolidés (Sandstone). D'autre part, ces types de roche sont bien connus pour leurs continuités latérales et homogènes en perméabilité et donc idéal pour les expérimentations à l'échelle du laboratoire. Deux carottes de forme cylindrique ont été prélevées de chaque type de bloc de roche (Bentheimer et Berea) soit un total de quatre carottes (figures III.2). Les propriétés des quatre échantillons tels que la longueur, le diamètre, la masse, la porosité et enfin la perméabilité sont représentées dans le tableau III.3.

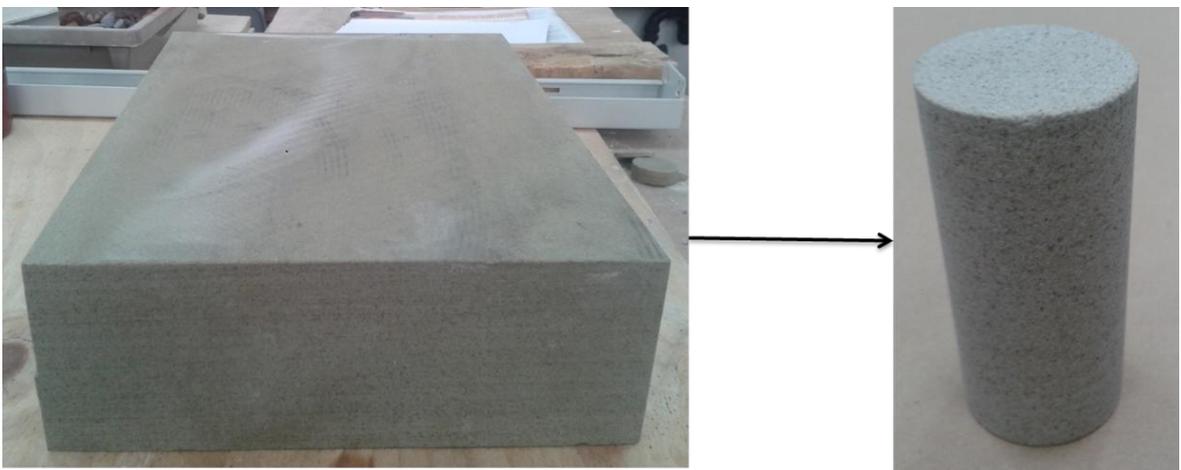


Figure III.2. Bloc de roche de grès consolidés de Berea (à Gauche), carotte cylindrique prélevée du bloc (à droite)

Les dimensions des carottes ont été prises à l'aide d'une règle digitale de Vernier. Le volume poreux des carottes correspond au rapport de la différence de masse après et avant saturation en eau et sa masse volumique. La perméabilité au gaz a été déterminée par un perméamètre à Nitrogène en régime constant (GasPerm, Vindum, USA). Il est important de mentionner que ces mesures ont été effectuées après la préparation et le nettoyage des crottes dont nous reviendrons en détail dans la section qui suit.

Tableau III.3. Propriétés principales des carottes de roche utilisées dans les tests de déplacement

| Propriétés | Carotte A1 | Carotte A2 | Carotte B1 | Carotte B2 |
|----------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Type de roche | Berea | Berea | Bentheimer | Bentheimer |
| Poids (g) | 182,5 | 179 | 161,4 | 162,1 |
| Longueur (cm) | 7,749 | 7,574 | 7,628 | 7,628 |
| Diamètre (cm) | 3,784 | 3,787 | 3,792 | 3,792 |
| Perméabilité (mD) | 351 | 372 | 3334,46 | 3344,65 |
| Volume poreux (cm ³) | 16,55 | 17,05 | 20,65 | 22,5 |

III.2. Méthodologie

III.2.1. Tests de compatibilité des agents chimiques avec la saumure à 51 °C

Le diagramme de solubilité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ a été réalisé en mixant les deux agents dans la saumure synthétique à différentes fractions dans des tubes à essai en verres BOROSIL ou bien similaires. Les tubes sont hermétiquement fermés et placés dans une étuve à 51 °C pendant quelques jours, les tubes sont ensuite soigneusement examinés par observation. Les tubes considérés comme compatibles sont ceux dont la phase aqueuse est totalement translucide sans aucune précipitation apparente au fond des tubes. Les différentes fractions ont été réalisées en préparant des séries de solutions de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ à 0,05%, 0,1%, 0,2% en masse. Le Na_2CO_3 est ensuite ajouté à différentes concentrations de 0,1 à 2,6% masse pour chaque concentration de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

La compatibilité des surfactants non-ioniques est principalement liée aux mesures de leurs points de trouble. Dans cette partie de la thèse, nous avons porté un intérêt particulier sur l'effet de la concentration du carbonate de sodium sur le point de trouble des surfactants poly-éthoxylés. Pour cela, une série de solutions de surfactants non-ioniques d'un volume de 10 mL a été préparée dans des tubes à essai de BOROSIL à différentes concentration de Na_2CO_3 (0,2 à 2,0% masse). Les tubes à essai sont hermétiquement fermés et légèrement agités puis immergés dans un bain marie (JULABO F25-ME). Les

tubes sont ensuite chauffés de 25 à 95 °C en augmentant la température graduellement tout en examinant soigneusement les tubes à essai. Le point de trouble est reporté lorsqu'un changement physique des solutions apparaît par une transition spontanée d'une solution claire et translucide à une solution turbide. Les tests ont été répétés au moins trois fois avec des résultats reproductibles à moins de 0,2 °C d'écart. Les mêmes tests ont été répétés en présence de polymère (0,1% masse et 0,2% masse) à des concentrations massiques variant de 0,1, 0,3 et 0,5 % uniquement pour le tensioactifs C₁₇-OE₁₃.

III.2.2. Etude des comportements de phases des systèmes Alcalin-Surfactant/ Huile /saumure et alcalin-surfactant-polymère/Huile/Saumure

Le but de l'étude de comportement de phase est de cribler la concentration optimale du carbonate de sodium (Na₂CO₃) donnant lieu à de faibles tensions inter-faciales entre le fluide complexe et l'huile et ce pour les différents surfactants sélectionnés. Dans un premier lieu, le comportement de phase a été étudié en absence de surfactants en faisant varier la concentration massique de Na₂CO₃ de 0,1 à 2,0 % afin de déterminer l'habilité de l'huile acide à générer des émulsions en présence de solution alcaline. Pour cela, 5 mL de chaque solution alcaline est mélangée à 5 mL d'huile dans des tubes à essais. Ces tubes sont hermétiquement fermés et sujettes à une forte agitation puis placés dans une étuve à 51 °C. Les tubes sont ensuite agités deux fois par jour pendant trois jours de suite puis laisser au repos dans l'étuve. La lecture finale des différents types de phase se fait après que les systèmes aient atteint l'équilibre (environ trois semaines). La même opération est répétée en présence des différents tensioactifs à des concentrations massique de 0,1% et ainsi qu'à des fractions d'huile de 10% (1 mL d'huile/1 mL d'eau), 30% (3 mL d'huile/7 mL d'eau) et 50% (5 mL d'huile/5 mL d'eau) et ce afin de générer des diagrammes d'activités en fonction des fractions d'huile et des concentrations d'agent alcalin. Des diagrammes d'activités sont aussi développés à des concentrations massiques de 0,3 et 0,5 % masse pour les surfactants C₁₇-EO₁₃ et C₁₄₋₁₅-OP₈-SO₃⁻. L'effet du polymère sur le comportement de phase est aussi pris en considération. Toutes les solutions sont préparées dans de la saumure représentant l'eau de formation du réservoir en présence de 0,1% masse du tri-polyphosphate de sodium (Na₅P₃O₁₀).

III.2.3. Etude de la dynamique de la tension inter-faciale des fluides complexe/Huile

Les mesures de la dynamique de tension interfaciale ont été conduites par la méthode de la goutte tournante en utilisant l'équipement SVT 20 Spinning drop video tensiometer par Data Physics (figure III.3) permettant de suivre l'évolution de TIF facilement dans un laps de temps très court (une seconde). Les mesures de la TIF par la goutte tournante ont été introduites pour la première fois par Vonnegut en 1942 [171] et modernisé par la suite par Cayias et al [172]. Pour toutes les mesures, un tube capillaire d'un volume de 1 mL est rempli de la solution aqueuse. Une goutte d'huile d'un volume de 1-2 μL est ensuite délicatement injectée dans la phase aqueuse. Le tube capillaire est par la suite placé dans une cellule préchauffée à 51 °C puis mis en rotation par un moteur pouvant aller de 1000 à 10000 révolutions par minute. Cependant une vitesse de 2000-3000 rpm est généralement utilisée dans toutes nos mesures.

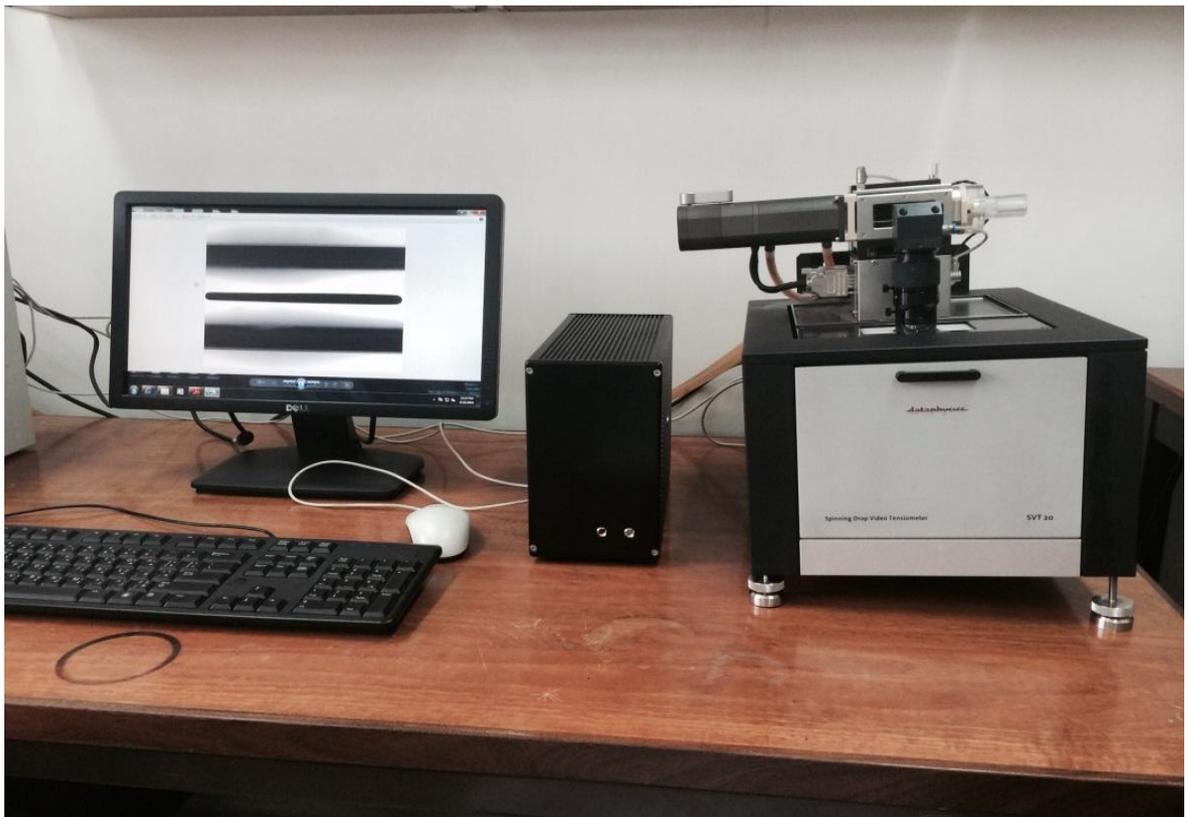


Figure III.3. Appareil de mesure de tension inter-faciale par goutte tournante (SVT 20, Data Physics)

La lecture de la TIF se fait par une acquisition de l'image et par analyse de logiciel (SVTS 20 IFT) en utilisant différents type d'équations tel que l'équation de Vonnegut et

Young-Laplace. Lorsqu'une goutte de fluide (huile) est soumise à une rotation dans un tube capillaire contenant un fluide ayant une densité supérieure à celle-ci (eau), la configuration géométrique de cette goutte dépendra de deux principales forces qui sont la tension inter-faciale et la force centrifuge. Sous l'effet de cette force de centrifuge, la goutte d'huile tend à s'allonger le long de l'axe de rotation. D'autre part la force de la tension inter-faciale tend à minimiser cette élongation afin de diminuer la surface inter-faciale de contact entre les deux fluides immiscible. Un équilibre de la configuration géométrique de la goutte qui minimise l'énergie en excès du système est atteinte lorsque les forces due à la rotation sont balancé par la tension inter-faciale (figure III.4).

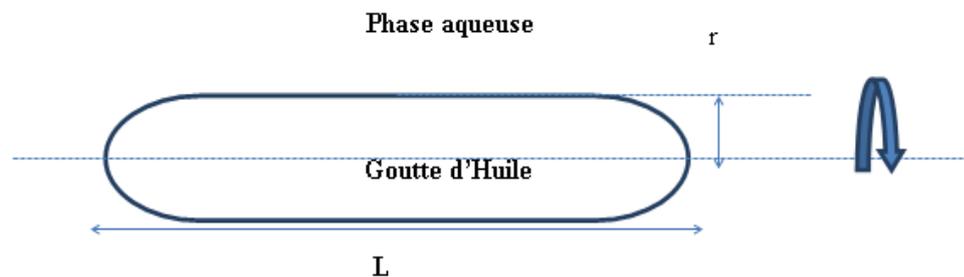


Figure III.4. Schématisation de la goutte d'huile en équilibre durant la rotation [31].

Quand la longueur de la goutte est au moins trois fois supérieure à son rayon, la tension inter-faciale peut être calculée selon la relation III.1 de de Vonnegut [171] ou Cayias [172] :

$$\gamma = (r^3 \cdot \omega^2 \cdot \Delta\rho) / 4 \quad (\text{III. 1})$$

avec :

γ : la tension inter-faciale entre les deux phases non miscible

r : la rayon de la goutte

ω : la vitesse angular de rotation

$\Delta\rho$: la différence de densité entre les deux phases.

La relation de Young-Laplace (III.2) représente une autre méthode pour définir la tension inter-faciale par la technique de la goutte tournante. Cette relation relie la

différence de pression des deux côtés de la goutte d'huile à sa forme géométrique dans le tube capillaire en rotation contenant les deux phases

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_{x1}} + \frac{1}{r_{x2}} \right) \quad (\text{III. 2})$$

avec :

ΔP : la différence de pression, connus comme la pression de Laplace

γ : la tension inter-faciale entre les deux phases non miscible

r_{x1} et r_{x2} : rayons de courbure principaux de l'interface entre les deux phases

Pour une interface a géométrie sphérique, les deux rayons de courbature sont égaux ($r_{x1} = r_{x2} = r$) et la relation III.2 s'écrit de la manière suivante :

$$\Delta P = 2\gamma/r \quad (\text{III. 3})$$

En résumé, selon la géométrie de la goutte d'huile la tension inter-faciale peut être calculé de deux manière différentes ; pour une goutte de forme cylindrique, la TIF est déterminer par la relation de Vonnegut et par la relation de Young-Laplace lorsque celle-ci est de forme sphérique, une faible tension inter-faciale se traduit généralement par une forme cylindrique de la goutte, un exemple est illustré dans la figure III.5.

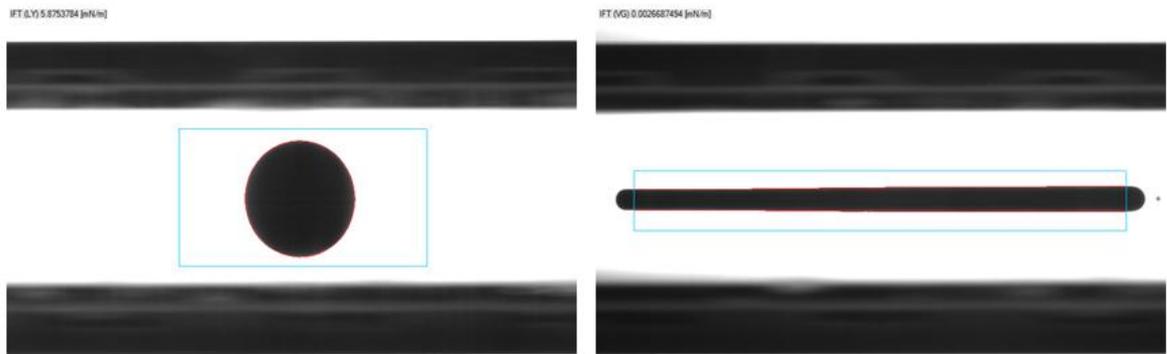


Figure III.5 Configuration de la forme de goutte d'huile selon la valeur de la tension inter-faciale à 2000 rpm. À droite (forme Cylindrique) la TIF= $2,7 \times 10^{-3}$ mN/m déterminée par la relation de Vonnegut, à gauche (forme sphérique) la TIF = 5,88 mN/m déterminée par la relation de Young-Laplace.

Il est important de mentionner que pour une lecture exacte de la tension interfaciale, aucune bulle d'air ne doit être présente dans le tube capillaire ainsi que dans la goutte d'huile lors des mesures. D'autre part, la goutte ne doit pas entrer en flottation et doit être dépendante de la force centrifuge avec une forme tout à fait rectiligne.

III.2.4. Mesure de viscosité des solutions de polymère

Les solutions de polymère sont préparées dans un mélangeur à palettes (Heidolph, model RZR2041) à température ambiante. Le polymère sous forme de poudre est tout d'abord ajouté graduellement dans la saumure contenant selon les cas des additifs tels que les surfactants et les agents alcalins tout en ciblant les côtés du vortex créé par le mélangeur. Après l'ajout du polymère, la vitesse du mélangeur est réduite à environ 100 rpm afin d'éviter toute dégradation mécanique du polymère, la solution est gardée sous agitation pendant quelques heures (6 à 7 heures). Généralement une solution mère d'une concentration de 0,5% masse est préparée puis diluée à des concentrations désirées.

Le but des mesures de viscosité est de caractériser les courbes d'écoulements des solutions de polyacrylamide en présence et en absence de Na_2CO_3 et de surfactant à un taux de cisaillement variant de 0.1 à 100s^{-1} et à une température constante de 51°C . Pour cela des séries de mesures ont été conduites en utilisant un Rhéomètre Malvern Bohlin, Gemini 150 (figure III.6) avec une géométrie à couette. Les courbes d'écoulement ont été effectuées pour des concentrations de polymères variant de $0,05\%$ masse à $0,5\%$ masse. Les mêmes mesures sont ensuite effectuées à $1,0$ et $1,8\%$ masse de Na_2CO_3 afin de déterminer l'effet de la concentration du carbonate de sodium sur la viscosité des solutions de polymères. L'effet des deux surfactants non-ionique et anionique ($\text{C}_{17}\text{-EO}_{13}$ et $\text{C}_{14-15}\text{-PO}_8\text{-SO}_3^-$) à $0,3\%$ masse et à leurs concentrations optimales respectives en Na_2CO_3 est aussi étudié. Nous justifierons en détails le choix de ces concentrations dans la section résultats et discussion (chapitre IV).



Figure III.6 Rhéomètre de Malvern Bohlin (Gemini 150) utilisé pour les mesures de viscosités

III.2.5. Procédure des tests de déplacement de l'huile résiduelle (Core Flood)

Le test de déplacement est effectué dans le but d'évaluer l'huile résiduelle additionnelle récupérée après des injections successives de saumure, de fluide complexe ASP et enfin de la solution de polymères.

III.2.5.1. Description du dispositif des tests de déplacement

L'équipement dont lequel est effectué les tests de déplacement (figure III.7) est constitué d'un système d'injection par pompe à piston Isco Pump (Teledyne 260D) qui est relié à un accumulateur (CoreLab) d'un volume de 500 mL contenant le fluide à injecté (saumure, solution ASP, solution de polymère). L'échantillon de roche est placé dans une cellule porte-roche (Core Laboratories, USA) pouvant contenir une carotte de roche d'une longueur de 7 à 8 cm et d'un diamètre de 3 à 4 cm. La roche est ensuite soumise à une pression de confinement (maximum de 1000 psi) en utilisant une pompe hydraulique (Enerpac). Le but de la pression de confinement est principalement d'éviter le *by-pass* des fluides lors des différentes injections et non pas de créer les conditions de pression de formation du réservoir. La cellule porte-roche est placée dans une étuve à 51°C afin de

simuler la température de formation du réservoir. L'accumulateur est lié à la cellule porte-roche-roche par des lignes d'injections qui sont sous forme spirale à l'intérieur de l'étuve pour permettre aux fluides d'avoir le temps nécessaire d'atteindre la température fixée (51°C). De l'autre extrémité de la cellule porte-roche on trouve une ligne de sortie permettant de récupérer les fluides injectés dans une burette. Le gradient de pression à travers la longueur de la roche lors des différentes séquences d'injection est déterminé par un transducteur de pression (AMETEK Crystal pressur) branché en aval et en amont de la cellule porte-roche, la lecture se fait directement sur logiciel (CrystalControl). La pression de formation du réservoir est simulée par un régulateur de pression (*back pressur*) permettant de générer une pression de 150 psi dans le système poreux de la roche, un schéma simplifié du montage de l'équipement (*Core Flood*) est représenté par la figure III.8.



Figure III.7. Dispositif (Core Flood) utilisé pour les tests de déplacement de l'huile résiduelle

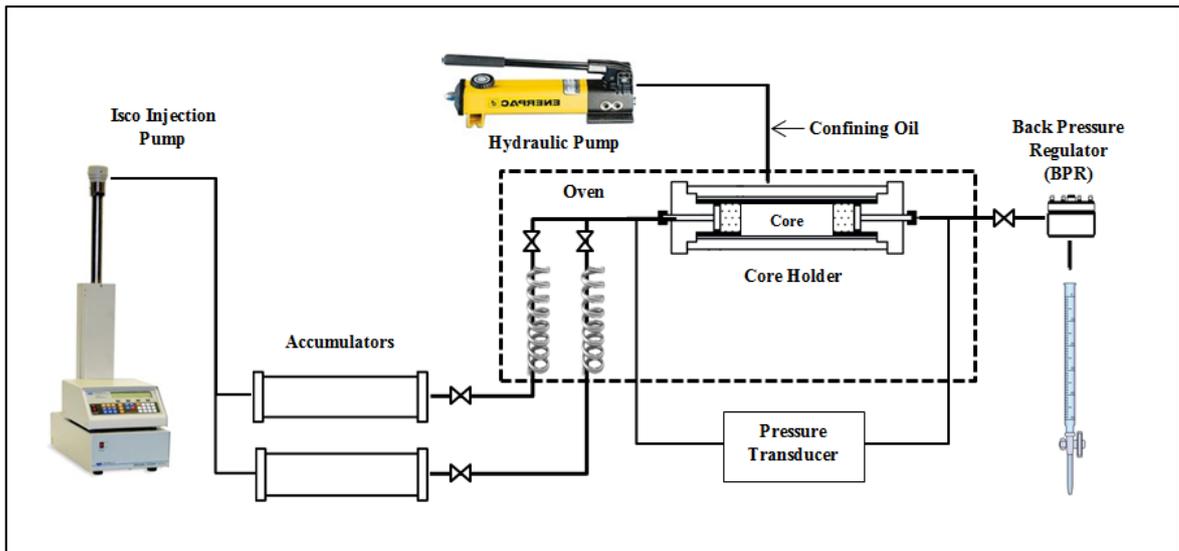


Figure III.8. Schéma simplifié du dispositif (Core Flood) dans lequel sont effectués les tests de déplacements de l'huile résiduelle

III.2.5.2. Préparations des carottes de roches

Avant toute mesure et caractérisation des roches de Bentheimer et Berea, les carottes de roches sont préalablement nettoyées par extraction dans des soxhlets contenant un mélange de solvants de chloroforme, de méthanol, de méthylène et d'eau distillée avec les quantités respectives suivantes : 750, 250, 2,5 et 2,5 mL. Le mélange de solvants est continuellement évaporé puis condensé. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le liquide soit totalement clair. Les roches sont ensuite rincées au méthanol et séchées pendant 24 heures dans une étuve à 70 °C. Après l'étape de nettoyage, les différentes caractérisations des propriétés des roches sont effectuées telles que mentionné précédemment.

La seconde étape consiste à simuler les conditions initiales de saturation d'huile correspondant aux conditions du réservoir. Pour cela, les roches sont premièrement saturées en saumure dans un dessiccateur sous vide pendant 48 heures. Le volume poreux des roches peut être déterminé par la différence de masse avant et après saturation selon l'équation III.4.

$$VP = (M_2 - M_1)/\rho_s \quad (III.4)$$

Avec :

VP : le volume poreux de la roche

M₁ : la masse de la roche avant saturation en saumure

M₂ : la masse de la roche saturée en saumure

ρ_s : la masse volumique de la saumure

Les carottes de roches sont placées à tour de rôle dans le dispositif de déplacements le core flood (figures III.7) à une température de 51°C, suivi de plusieurs injections de saumure (2 à 4 le volume poreux de chaque carotte de roche) à des débits de 0,25, 0,4, 0,8 et 1,0 cm³/min jusqu'à ce que un régime constant d'injection et de production de saumure est atteint. La perméabilité absolue est déterminée lorsque le gradient de pression devient constant à un débit fixe d'injection selon la relation suivante III.5.

$$k_{\text{abs}} = \frac{245 \times Q \times \mu \times L}{A \times \Delta P} \quad (\text{III. 5})$$

Avec:

k_{abs} : la perméabilité absolue de la roche en mD

Q : le débit d'injection de la saumure en cm³/min

μ: la viscosité de la saumure (cP)

L : longueur de la section longitudinale de la roche (cm)

A : l'air de la section transversale de la roche (cm²)

ΔP : gradient de pression à travers la longueur de la roche (psi)

Afin d'établir la saturation initiale en huile (S_{io}) et de même la saturation irréductible en saumure (S_{irw}), les roches sont soumise à des injections successive d'huile à des débits de 0,25, 0,4, 0,8 et 1,0 cm³/min jusqu'à ce que aucune production de saumure n'est observée. Le volume de saumure produit est remplacé par l'huile injecté dans l'espace poreux, par conséquent le volume d'huile présent initialement dans la roche avant les tests de déplacement est égale aux volumes de saumure produit moins le volume mort

d'huile présent les tubes du dispositif. La saturation initiale de l'huile correspond à l'équation III.6.

$$S_{io} = \frac{\text{volume de saumure produit} - \text{volume d'huile mort}}{\text{volume poreux}} \quad (\text{III.6})$$

Les tests de déplacements de l'huile sont effectués en quatre principales étapes : la première étape consiste à injecter la saumure qui représente une récupération secondaire, la récupération tertiaire est effectuée en injectant le fluide complexe ASP suivi de solution de polymère et la quatrième étape correspond à une autre injection de saumure. Les débits et les volumes injectés ainsi que les concentrations des agents pour chaque séquence d'injection sont mentionnés en détails dans la section test de déplacement du chapitre IV résultats et discussions. La saturation résiduelle en huile (S_{ro}) durant les quatre séquences d'injections est déterminée par la relation suivante (III.7)

$$S_{ro} = \frac{V_{io} - V_{po}}{VP} \quad (\text{III.7})$$

avec :

S_{ro} : la saturation résiduelle en huile

V_{io} : le volume d'huile présent initialement dans la roche

V_{po} : le volume d'huile produit

VP: volume poreux de la carotte de roche

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSION

L'objectif l'étude est la formulation et l'optimisation des mélanges Alcalin/Surfactant/Polymère (ASP) en vue de leurs applications dans le domaine de la récupération assistée du pétrole (RAP). Pour cela, une série de tensioactifs non ioniques polyéthoxylés ($C_{17}(EO)_x$ avec $x = 10$ et 13 et $C_{13}(EO)_x$ avec $x = 10, 13, 18$), un surfactant anionique ($C_{14-15}(PO)_8SO_4$ avec 8 groupements d'oxyde de propylène), un tensioactif conventionnel (dodecyl sulfate de sodium, $C_{12}SO_4Na$) et un polymère de type polyacrylamide partiellement hydrolysé (PAPH) ont été sélectionnées. L'agent alcalin est représenté par le carbonate de sodium (Na_2CO_3). L'étude comporte les étapes suivantes :

- Compatibilité des systèmes Alcalin/Surfactant/Polymère/Saumure.
- Comportement de phases des systèmes ASP/huile/saumure.
- Détermination des tensions interfaciales dans les systèmes ASP/huile/saumure.
- Caractérisations des courbes d'écoulement des fluides complexes ASP.

L'étude comparative des performances des fluides complexes (ASP) formulés est réalisée par une évaluation du taux de récupération d'huile par des simulations de tests de déplacement linéaire (*Core Flood*) sur des roches réservoirs de grès consolidés (Sandstone) dans des conditions similaires aux conditions existantes dans les réservoirs d'hydrocarbures (températures et pressions).

Toutes les expériences ont été réalisées avec une saumure synthétique (Table IV.1) et un brut relativement lourd (Table IV.2). Ces conditions (salinité et température) sont représentatives de plusieurs gisements d'hydrocarbures candidats pour une récupération assistée par voie chimique. Le choix pour ce système est motivé par le fait que le taux de récupération des pétroles bruts lourds par la récupération primaire et secondaire (par injection d'eau) est nettement plus faible en comparaison avec les huiles légères. Par conséquent, la quantité de l'huile résiduelle ciblée par la RAP est plus importante.

Tableau IV.1. Composition de l'eau de formation.

| Elément | Teneur (g/L) |
|--|---------------------|
| Chlorure (Cl ⁻) | 3,649 |
| Sodium (Na ⁺) | 2,571 |
| Calcium (Ca ²⁺) | 0,059 |
| Magnésium (Mg ²⁺) | 0,019 |
| Sulfate (SO ₄ ²⁻) | 0,479 |
| Bicarbonate (HCO ₃ ⁻) | 0,189 |
| Fer (Fe ²⁺) | 0 |
| Carbonate (CO ₃ ²⁻) | 0 |
| STD* | 6,981 |
| Salinité | 6,613 |
| Dureté | 0,226 |
| pH | 7,9 |

STD*: Sels totaux dissous

Tableau IV.2. Description générale du réservoir et de l'huile.

| Description du réservoir |
|---|
| Température : 51°C |
| Type de roche de formation : Grés consolidé (Sandstone) |
| Perméabilité au gaz (K _G) : 2500 -3500 mD |
| <i>Water Cut</i> par injection d'eau (récupération secondaire) : 90-99% |
| Saturation résiduelle de l'huile : 25-30% |
| Description de l'huile à 51 °C |
| Viscosité : 100-200 cP (0,1-0,2 Pa.s) |
| Indice d'acidité : 0,958-1,22 mg de KOH/g d'huile |
| Densité : 0,924 g/cm ³ |

IV.1. Test de Compatibilité

IV.1.1. Compatibilité du système Na₂CO₃/Na₅P₃O₁₀/Saumure

L'une des principales étapes lors du développement d'un fluide complexe pour la récupération assistée du pétrole (RAP) par voie chimique est l'évaluation de la compatibilité des agents chimiques (agent alcalin, surfactant, polymère) avec l'eau saumâtre dans les conditions du réservoir pétrolifère (température et salinité). Une bonne compatibilité se traduit par l'obtention d'une solution transparente (claire, limpide), cette condition permet une meilleure injectivité du fluide et une faible altération de la perméabilité de la roche réservoir.

Lors de la formulation d'un fluide complexe ASP, l'agent alcalin entre en interaction avec les cations divalents Ca²⁺ et Mg²⁺ pour former des complexes peu solubles en phase aqueuse ; CaCO₃ (solubilité limite en eau : 0,014 g/L à 25 °C) et MgCO₃ (solubilité limite en eau : 0,16-0,4 g/l à 100°C) [173]. Selon le tableau IV.1, on remarque que la concentration de Ca²⁺ (0.059 g/L) est supérieure à la solubilité limite du CaCO₃, ainsi l'injection de Na₂CO₃ dans ces conditions est impraticable. Ceci est clairement représenté dans la Figure IV.1 où des complexes CaCO₃ se forment pour une concentration relativement faible de Na₂CO₃ (0,2% masse). La formation des sels (CaCO₃, MgCO₃) est dûe à la dissociation de Na₂CO₃ dans l'eau, suivie d'interactions avec les cations divalents comme illustré par les équations suivantes :



Afin d'éliminer les risques d'endommagement de la perméabilité liée à la formation de sels insolubles dans le fluide d'injection [174], on procède généralement a un traitement d'adoucissement de l'eau de formation du réservoir (saumure). Selon la localisation du réservoir et la composition de la saumure, plusieurs techniques d'adoucissement existent à cet effet, telle que la co-précipitation par la soude caustique ou bien l'utilisation des résines échangeuses d'ions telles que les résines acides cationiques sous forme de sodium (SAC:

de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ permet de séquestrer au moins un cation divalent Ca^{2+} par réaction de chélation. Par conséquent, une concentration massique de 0,1 % ($2,71 \times 10^{-3}$ mol/L) de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ s'avère suffisante pour séquestrer tous les ions Ca^{2+} présents dans l'eau de formation du réservoir (saumure) et dont la concentration est de $1,47 \times 10^{-3}$ mol/L.

Il est aussi nécessaire de noter que la formulation d'un fluide complexe ASP passe par l'optimisation de la concentration de Na_2CO_3 tout en assurant la compatibilité du système $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ avec la saumure. A cet effet, la solubilité limite du système $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ avec l'eau a été mesurée à 51 °C (Figure IV.2). On remarque que pour des concentrations relativement faibles (7×10^{-4} - $2,8 \times 10^{-3}$ mol/L), $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ assure la compatibilité du système sur une large gamme de concentration de Na_2CO_3 allant de 0,1 à 0,24 mol/L, selon une relation proportionnelle jusqu'à atteindre un plateau (solubilité limite) aux alentours de 0,26 mol/l et 4×10^{-3} mol/L, respectivement pour Na_2CO_3 et $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

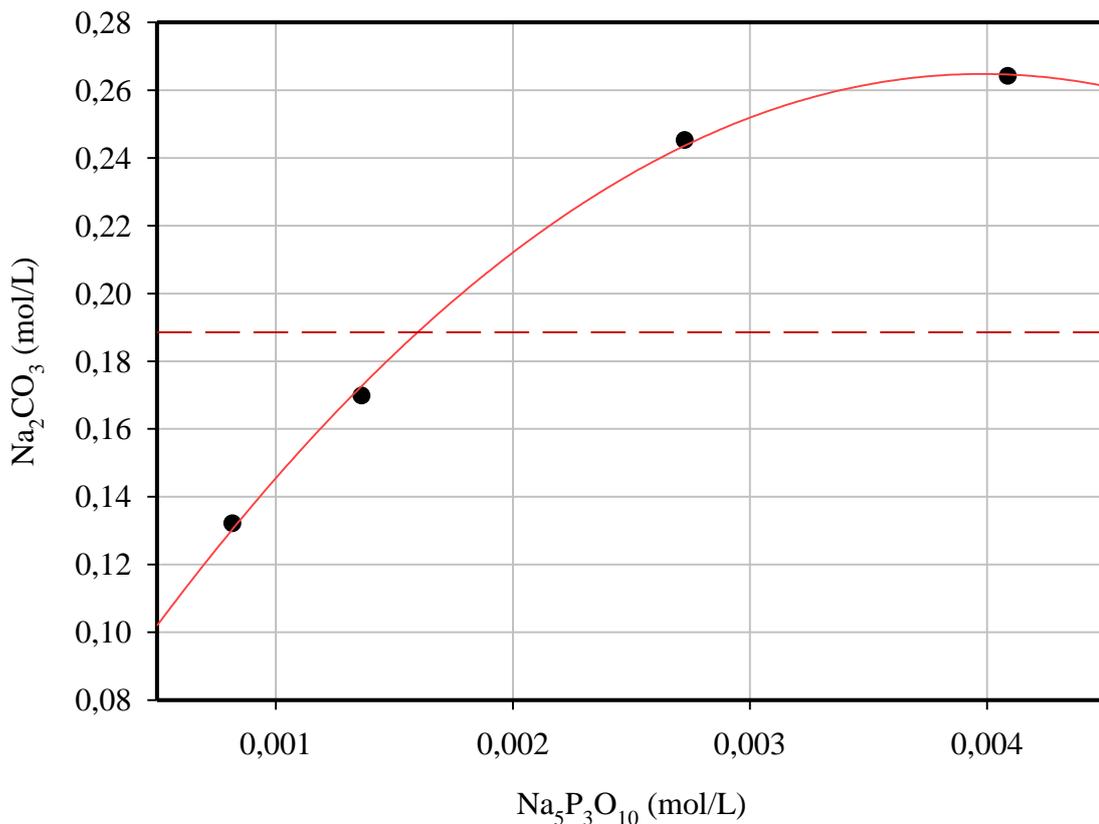


Figure IV.2. Diagramme de solubilité du système $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ dans la saumure à 51°C.

Nous verrons au cours de nos travaux que la concentration massique optimale de Na_2CO_3 ne dépasse pas 2,0% masse soit $18,8 \times 10^{-2}$ mol/L. Par conséquent, la concentration de l'agent de séquestration ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) a été fixée à 0,1% masse ($2,7 \times 10^{-3}$ mol/L) pour toutes les expérimentations.

Autre enjeu important, est l'effet du système $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ sur le pH de la solution. La Figure IV.3 représente l'effet de l'ajout de Na_2CO_3 (0,1-2,5% masse) sur le pH à différentes concentrations de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (0,05, 0,1 et 0,2% masse). Contrairement à l'eau désionisée, le pH initial de l'eau de formation est légèrement basique, tamponnée à un pH = 8,15 (Tableau IV.1). Cependant, quasiment la même tendance d'évolution du pH est observée en fonction de la concentration de Na_2CO_3 entre l'eau désionisée et l'eau de formation. Une concentration de 0,1% masse de Na_2CO_3 contribue à produire un pH d'environ 10,35 avant d'atteindre un palier à $\text{pH} \approx 11$ à partir de 1% masse ($9,4 \times 10^{-2}$ M) reflétant ainsi une bonne efficacité de Na_2CO_3 en tant qu'agent alcalin.

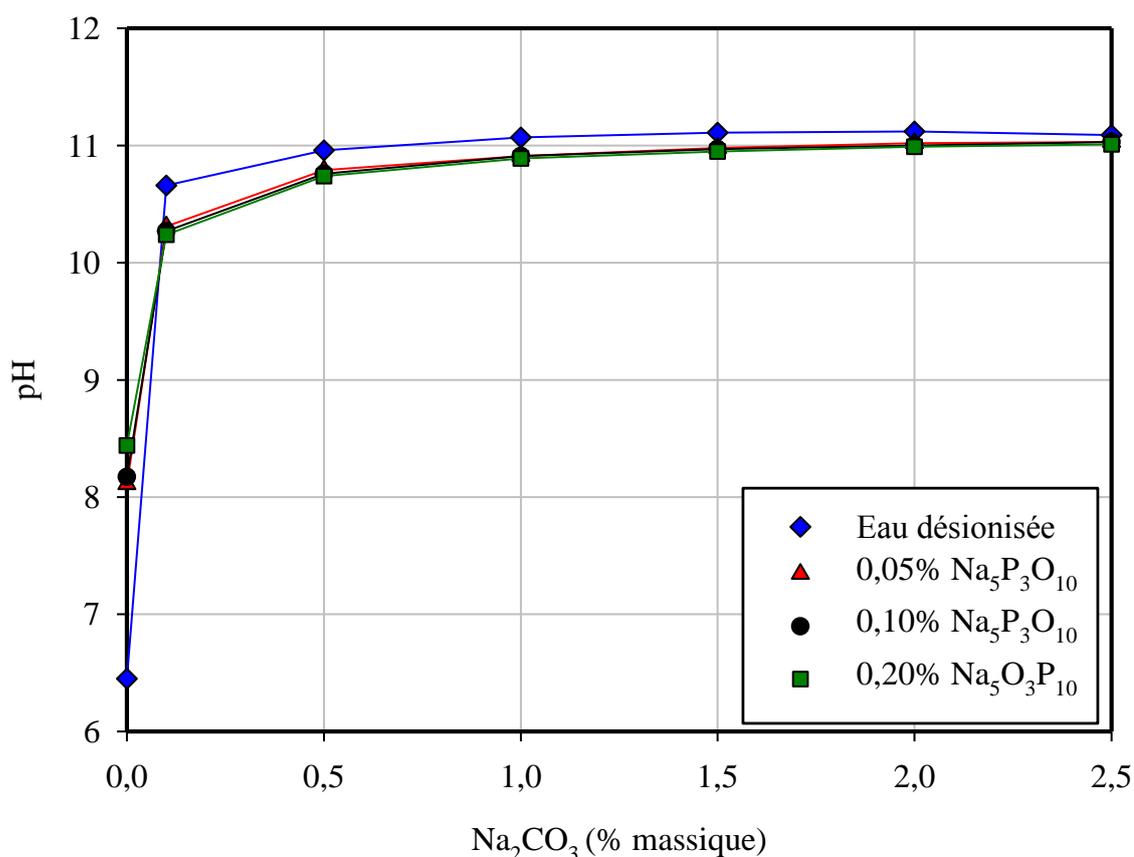


Figure IV.3. Effet de la concentration de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ sur l'évolution du pH en fonction de la concentration de Na_2CO_3 .

Il est aussi intéressant de noter que l'effet de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ sur le pH est négligeable bien qu'il soit considéré comme un agent alcalin faible [64]. Cependant, il contribue de manière indirecte au caractère basique de la solution. En effet, en empêchant la formation de complexe $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, il permet l'hydrolyse des ions CO_3^{2-} issus de la dissociation de Na_2CO_3 et par conséquent la production des ions OH^- .

L'un des principaux buts de l'agent alcalin dans la formulation d'un fluide complexe (ASP) est de favoriser la production de surfactants indigènes (tensioactifs produits *in-situ*) contribuant à la réduction de la tension interfaciale (TIF) entre la phase huileuse et la phase aqueuse [53, 177, 178]. Selon l'acidité de l'huile, la composition de l'eau saumâtre et le type de roche, une valeur moyenne de $\text{pH} \approx 10,5$ est requise lors de l'injection du fluide complexe pour une réduction efficace de la tension interfaciale. Le caractère basique du système $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ est dû à la présence des ions OH^- issue de la réaction d'hydrolyse de CO_3^{2-} après dissociation de Na_2CO_3 dans l'eau.



L'utilisation d'un agent de chélation et aussi d'un intérêt majeur dans le cas des surfactants non tolérants au calcium et magnésium tels que les surfactants anioniques (sulfonates) qui sont d'excellents candidats pour la récupération assistée du pétrole (RAP) par voie chimique. Enfin, au-delà de l'efficacité technique citée ci-dessus, le choix d'un système séquestration/alcalinisation ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/\text{Na}_2\text{CO}_3$) dans nos conditions de réservoir (salinité, température et type de roche) est motivé par l'aspect technico-économique attrayant vu la disponibilité et le coût relativement faible de ces deux agents chimiques sur le marché. Par ailleurs, on peut citer d'autres agent chimiques jouant le même double rôle séquestration/alcalinisation tel que le métaborate de sodium (NaBO_2) [179] ou bien les agents alcalins organiques dérivés de certains polymères tels que l'éthylènediaminetetraacetic (Na_4EDTA) et le trisodium nitrilotriacetate (Na_3NAT), [180]. Ces derniers semblent démontrer une bonne efficacité dans le cas des réservoirs à roche carbonatée à forte teneur en anhydrite (CaSO_4) et en gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

IV.1.2. Compatibilité du Système Na₂CO₃(Na₅P₃O₁₀)/surfactant/polymère/ saumure

Le choix de surfactants appropriés pour le développement d'un fluide complexe est crucial pour la réussite d'une opération de récupération assistée par voie chimique. Un bon surfactant doit exhiber à la fois une bonne compatibilité avec la saumure (salinité et dureté) à la température du réservoir mais aussi une certaine synergie avec les agents chimiques qui constituent le fluide complexe (agent alcalin et polymère). Par conséquent, la compatibilité des surfactants est une étape importante et doit être rigoureusement évaluée lors de la sélection des surfactants candidats pour la RAP. Cette compatibilité dépend étroitement de la nature du surfactant. En effet, les surfactants anioniques sont connus pour leur tendance à précipiter dans la phase aqueuse en présence d'électrolytes, contrairement aux surfactants non-ioniques qui démontrent une excellente stabilité et une meilleure tolérance aux électrolytes et plus spécialement aux cations divalents tels que Ca²⁺ et Mg²⁺. Cependant, les non-ioniques sont nettement plus sensibles à la température à cause de leur point de trouble, contrairement aux solutions micellaires des anioniques qui démontrent une meilleure stabilité thermique [181-183].

IV.1.3. Compatibilité des Systèmes Na₂CO₃(Na₅P₃O₁₀)/surfactants non-ioniques/polymère/saumure

Le paramètre du point de trouble est déterminant dans le cadre du développement des fluides complexes. En effet, les fonctionnalités ainsi que les propriétés des surfactants non-ioniques sont altérées au-delà de la température du point de trouble et ayant comme conséquence une diminution des performances du fluide complexe. Par ailleurs, l'injectivité du fluide en dessous du point de trouble paraît nettement plus efficace avec une faible altération de la perméabilité, ainsi pour une performance optimale, le surfactant non-ionique doit être compatible avec l'eau saumâtre à la température d'injection dans le réservoir.

Dans notre approche de développement et d'optimisation du fluide complexe, nous avons sélectionné une série de surfactants non-ioniques comportant une chaîne hydrophile polyéthoxylée et une chaîne alkyle ramifiée hydrophobe ayant la structure générale suivante C₁₃EO_x (x = 10, 13, 18) et C₁₇EO_x (x = 7, 10, 13). Ces surfactants ont été soumis à un test de compatibilité avec l'eau de formation du réservoir (saumure) par mesure du

point de trouble. L'effet de Na_2CO_3 sur le point de trouble du tensioactif est aussi pris en considération. Les mesures ont été réalisées avec des concentrations de tensioactif variant entre 0,1 et 0,5%, soit nettement supérieures à la concentration micellaire critique (~ 50 ppm correspondant à $5 \times 10^{-3} \%$). Ainsi, toutes les solutions aqueuses de surfactants étudiées sont considérées comme des solutions micellaires.

Lors du chauffage de ces solutions, la transition d'une solution claire à une solution trouble se fait de manière plus au moins spontanée. De façon générale, cette transition est précédée par un changement progressif de l'aspect de la solution micellaire. La Figure IV.4 illustre la transition d'une solution aqueuse de 0,3% du tensioactif ($\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$) lors d'un chauffage progressif jusqu'au point de trouble. A la température ambiante, le tensioactif $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ est totalement soluble dans l'eau saumâtre, ce qui se traduit par une solution claire ayant un reflet transparent. Aux alentours de 40°C , une réflexion de lumière de couleur bleue apparaît au sein de la solution micellaire, ce phénomène est appelé aussi l'effet Tyndall. Ceci est attribué à une augmentation de la taille des micelles qui agissent sur la diffusion de la lumière résultant en une réflexion de lumière bleuâtre. A ce stade, la solution reste translucide et aucune séparation de phase ne semble survenir avec le temps et donc ne compromet pas la stabilité de la solution micellaire.

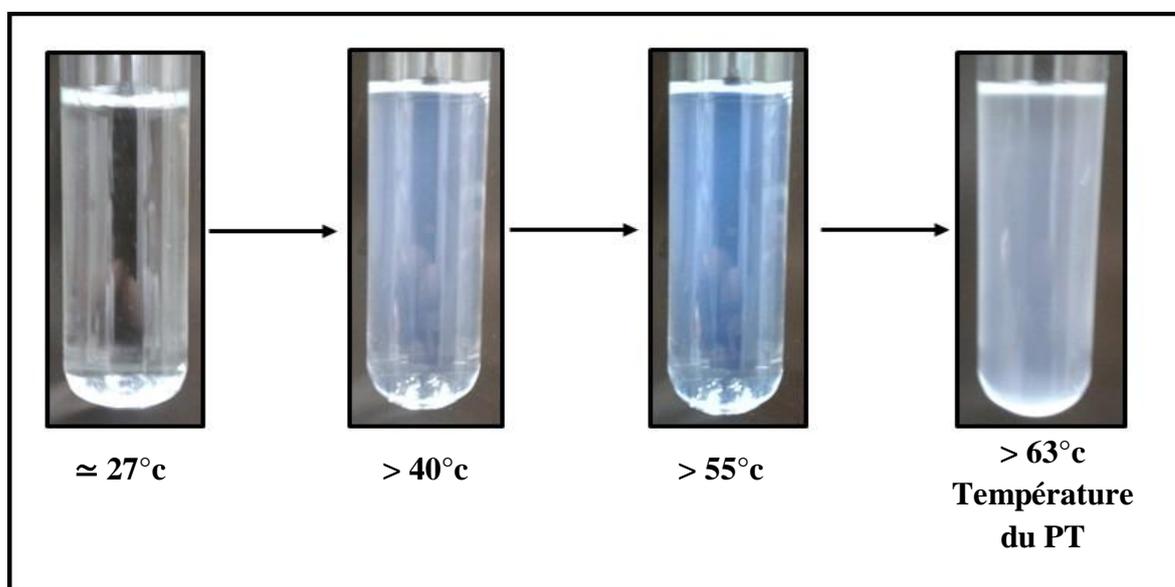


Figure IV.4. Transition d'une solution micellaire claire du tensioactif $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ à une solution turbide en présence de 2,0% masse de Na_2CO_3 en fonction de la température.

Au-delà des 60°C , la solution devient trouble et se sépare en deux phases distinctes après un certain temps. Cette séparation de phases est attribuée à la déshydratation des

groupements d'oxydes d'éthylène (EO) causée par l'énergie thermique. Cette déshydratation a pour conséquence un accroissement brusque du nombre d'agrégations des micelles résultant en une augmentation des interactions répulsives entre ces dernières suivies d'une augmentation de leurs tailles.

Les mesures du point de trouble des surfactants non-ioniques sont rapportés dans le Tableau IV.3. On peut remarquer que tous les surfactants utilisés sont compatibles avec l'eau saumâtre à une concentration massique de 0,1% à la température ambiante, excepté le C₁₇EO₇ ayant le plus faible HLB de la série qui apparait trouble indiquant que son point de trouble est au-dessous de la température ambiante (24 °C).

Tableau IV.3. Point de trouble (PT) des surfactants C₁₃EO_x et C₁₇EO_x à 0,1% masse dans l'eau de formation, HLB : hydrophile-lipophile balance.

| Tensioactifs | HLB | Température Ambiante | Pt de trouble/°C |
|----------------------------------|-----|----------------------|------------------------|
| C ₁₃ EO ₁₀ | 14 | Claire | 70,3 |
| C ₁₃ EO ₁₃ | 15 | Claire | 94,2 |
| C ₁₃ EO ₁₈ | 17 | Claire | >100 |
| C ₁₇ EO ₇ | 11 | Trouble | < température ambiante |
| C ₁₇ EO ₁₀ | 13 | Claire | 48,5 |
| C ₁₇ EO ₁₃ | 14 | Claire | 79,4 |

Par ailleurs, le point de trouble du surfactant C₁₃EO₁₈ (HLB = 17) est supérieur à la température d'ébullition de l'eau (100 °C). Le reste de la série des surfactants non-ionique présentent un point de trouble compris entre 48,5 et 70,3 °C. Ces résultats démontrent clairement que le point de trouble des non-ioniques polyéthoxylés est étroitement lié à leur degré d'éthoxylation (partie hydrophile). En outre, le point de trouble du C₁₃EO₁₃ (94.2 °C) est relativement plus élevé que celui du C₁₇EO₁₃ (79,4 °C). Ceci indique que le point de trouble est aussi fortement dépendant du groupement hydrophobe du tensioactif. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature et ont été attribués à l'augmentation de la solubilité du surfactant avec l'augmentation du degré d'éthoxylation d'une part, et avec la diminution de la solubilité du tensioactif avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle (partie hydrophobe) d'autre part [181, 184]. Ainsi, seuls les surfactants ayant

un point de trouble supérieur à 51°C peuvent être considérés pour le développement final du fluide complexe (ASP).

L'autre point important est l'effet de la concentration de Na_2CO_3 sur le point de trouble des tensioactifs non-ioniques sélectionnés. En effet, l'addition d'un électrolyte a pour effet de modifier les interactions entre le surfactant et le solvant (l'eau), ainsi que la CMC et la taille des micelles et par conséquent peut aussi affecter le point de trouble du surfactant. Plusieurs études ont montré que l'addition d'un électrolyte peut à la fois diminuer ou augmenter le point de trouble selon la nature de l'électrolyte [185-187].

Les Figure IV.5 et IV.6 représentent respectivement l'effet de la concentration massique de Na_2CO_3 (0,0 – 2,0%) sur le point de trouble des deux séries C_{17}EO_x et C_{13}EO_x à une concentration de 0,1% masse. On observe une nette diminution de la valeur du point de trouble en fonction de la concentration de Na_2CO_3 . La même tendance de variation linéaire est observée pour les deux séries de surfactants pour une concentration de Na_2CO_3 variant de 0,1 à 2,0% masse ($2,7 \times 10^{-3}$ mol/L), avec des facteurs de corrélation satisfaisants ($R^2 > 0.985$) :

$$PT = PT_0 + a C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \quad (\text{IV.6})$$

où PT_0 étant le point de trouble du tensioactif en l'absence de Na_2CO_3 et la pente de la courbe de tendance peut être assimilée à un coefficient de relargage

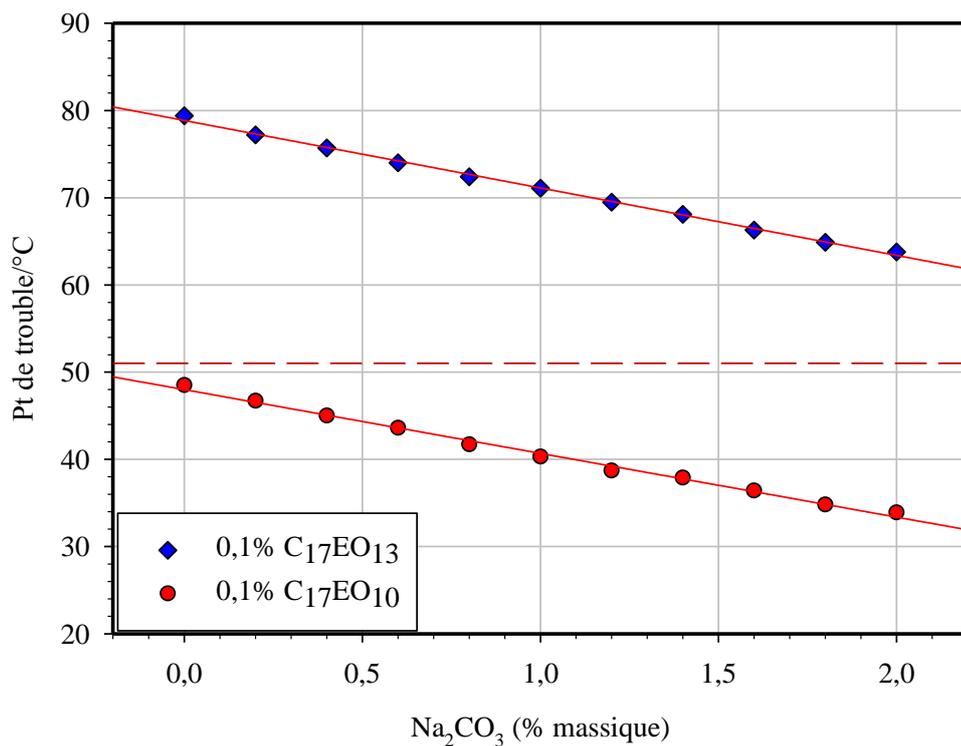


Figure IV.5. Variation de la température du point de trouble en fonction de la concentration de Na₂CO₃ pour la série C₁₇EO_x.

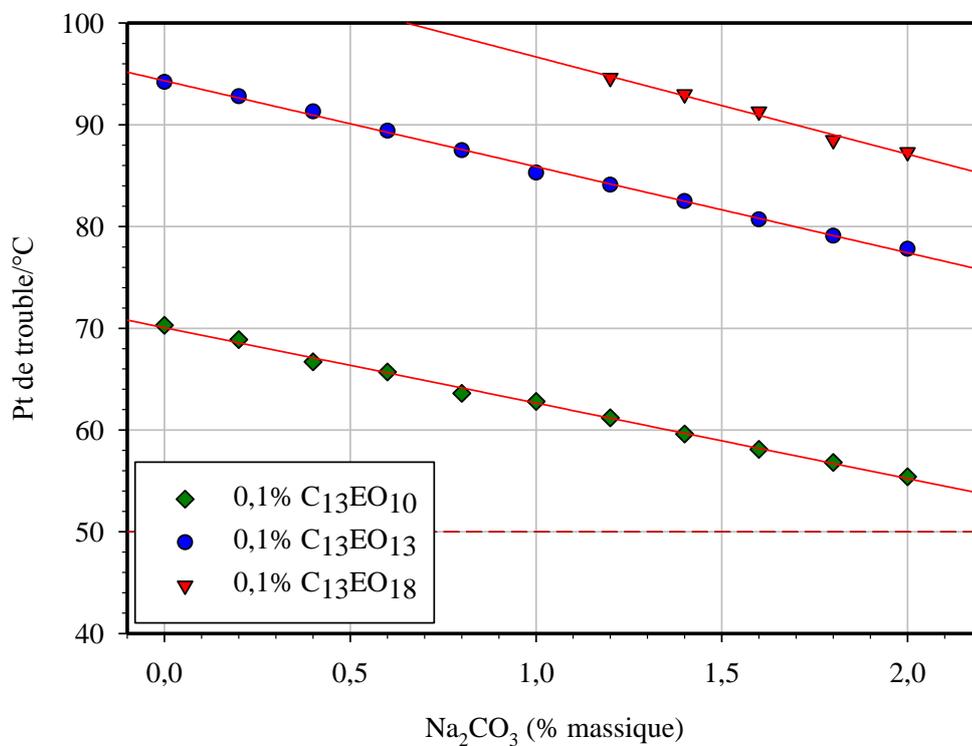


Figure IV.6. Variation de la température du point de trouble en fonction de la concentration de Na₂CO₃ pour la série C₁₃EO_x.

Selon le tableau IV.4 qui représente les détails des courbes de tendance linéaires, on remarque que la pente a ($a = d(PT)/d(C_{Na_2CO_3})$) se situe entre - 9,55 (C₁₃EO₁₈) et - 7,42 (C₁₃EO₁₀) et par conséquent dépend du degré d'éthoxylation. Cette pente est d'autant plus négative lorsque le tensioactif est plus hydrophile. La même observation est valable pour la série C₁₇EO_x, lorsque le nombre de groupes d'oxyde d'éthylène (EO) augmente de 10 à 13, la pente devient légèrement plus négative (- 7,73 à - 7,30). La différence de la température du point de trouble observée entre les tensioactifs C₁₃EO_x et C₁₇EO_x ayant un même degré d'éthoxylation est due à la différence de leurs chaînes hydrophobes.

Tableau IV.4. Détails du segment linéaire de la variation du point de trouble des séries C₁₃EO_x et C₁₇EO_x à 0,1% masse en fonction de la concentration de Na₂CO₃.

| Tensioactif | $a(^{\circ}C/ [Na_2CO_3])$ | PT/ $^{\circ}C$ | R ² | HLB | $\Delta(PT)$ |
|------------------------------------|----------------------------|---------------------|----------------|-----|--------------|
| C ₁₃ (EO) ₁₈ | -9,55 (0.63) | 106.2 $^{\circ}C^*$ | 0,986 | 17 | 19,0 |
| C ₁₃ (EO) ₁₃ | -8,45 (0.13) | 94,33 | 0,997 | 15 | 16,4 |
| C ₁₃ (EO) ₁₀ | -7,42 (0.13) | 70,07 | 0,997 | 14 | 14,9 |
| C ₁₇ (EO) ₁₃ | -7,73 (0.13) | 77,32 | 0,997 | 13 | 15,6 |
| C ₁₇ (EO) ₁₀ | -7,30 (0.18) | 47,99 | 0,999 | 14 | 14,6 |

a : Pente de la courbe linéaire, PT₀: valeur du point de trouble sans additives (*extrapolé à partir de la variation linéaire), R²: facteur de corrélation, $\Delta(PT) = PT_0 - PT_{2\% \text{ masse}}$,

Par ailleurs, la figure IV.7 montre l'effet du degré d'éthoxylation sur le point de trouble de la série C₁₃EO_x en présence de Na₂CO₃ à différentes concentrations massique (1, 2, 1,6 et 2%), Il apparaît clairement que la température du point de trouble augmente avec le degré d'éthoxylation. En effet, il est bien établi [82] que la solubilité des tensioactifs polyéthoxylés en phase aqueuse est due aux liaisons hydrogènes entre les groupements EO et les molécules d'eau. Par conséquent, l'augmentation du nombre de liaisons EO-H₂O implique une plus grande énergie thermique nécessaire pour casser ces liaisons, entraînant par la même occasion une élévation de la température du point de trouble de ces surfactants non-ioniques. A partir du tableau IV.4, on peut aussi noter que la réduction de la température du point de trouble pour des concentrations données de Na₂CO₃ devient plus importante lorsque le nombre de groupes EO augmente. Ce même type d'effet a été rapporté par Schott [188]. Schott a aussi noté que la différence $\Delta(PT)$ entre le point de

trouble en l'absence de sel (PT_0) et le point de trouble (PT) pour une concentration donnée d'électrolyte est proportionnelle au degré d'éthoxylation, ceci concorde avec les résultats rapportés dans le tableau IV.4. Dans la même étude [188], il a été démontré que l'action du sel inorganique sur les propriétés de l'eau est déterminée par la nature de ses ions. Ces derniers peuvent soit contribuer à une réduction de la température du point de trouble ou bien avoir un effet contraire.

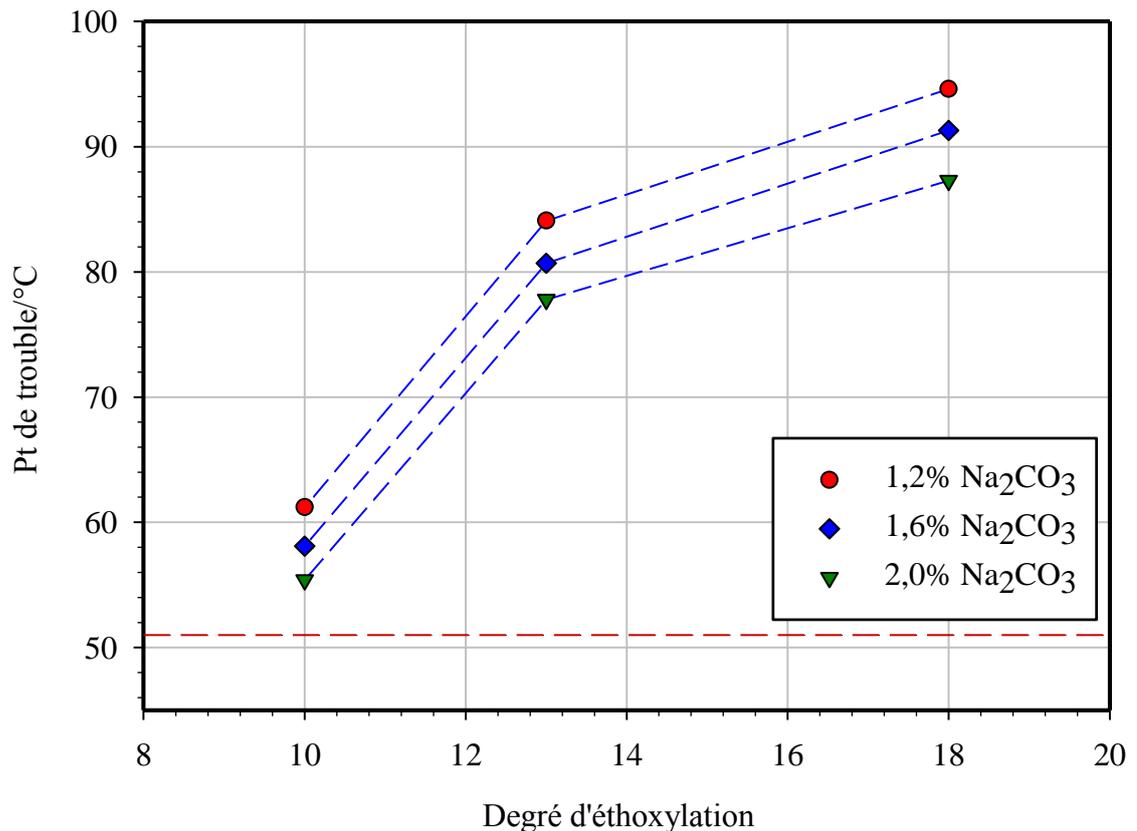


Figure IV.7. Variation du point de trouble avec le degré d'éthoxylation pour la série $C_{13}EO_x$ en présence de Na_2CO_3 à différentes concentrations.

Les ions pouvant améliorer le caractère solvant de l'eau contribue à une meilleure solubilité des tensioactifs, par conséquent à une augmentation de la température du point de trouble. La présence de ces types d'ions en phase aqueuse permet de limiter la formation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et donc favorisent la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements d'oxyde d'éthylène (EO) des surfactants non ioniques. Au contraire, d'autres ions favorisent la formation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau contribuant à une diminution de la solubilité des surfactants en phase aqueuse et à une réduction de la température de leur point de

trouble. Les cations tels que H^+ , Ag^+ et Li^+ ensemble ainsi qu'avec la plupart des cations divalent et trivalent contribuent à une augmentation de la température du point de trouble et sont désignés par "salting-in". Au contraire, Na^+ , K^+ et NH_4^+ sont désignés par "salting-out" car ils favorisent la diminution de la température du point de trouble des surfactants non-ionique polyéthoxylés. D'un autre coté les anions tels que Cl^- , CO_3^{2-} , F^- , Br^- , OH^- , PO_3^- et SO_4^{2-} favorisent la formation des liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et donc diminuent la température du point de trouble, alors que les anions I^- , SCN^- , et $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ augmentent cette dernière [185-187]. De ce fait, la variation décroissante de la température du point de trouble des deux séries $C_{17}EO_x$ et $C_{13}EO_x$ (Figures IV.5 et IV.6) en fonction de la concentration de Na_2CO_3 peut être attribuée à un effet concomitant de l'augmentation de la concentration des ions Na^+ et CO_3^- contribuant à la limitation de formation des liaisons EO- H_2O .

Enfin, il est utile de noter que le point de trouble dépend aussi de la concentration du surfactant. La Figure IV.8 représente cette variation du point de trouble du $C_{17}OE_{13}$ à trois concentrations différentes (0,1, 0,3, et 0,5% masse).

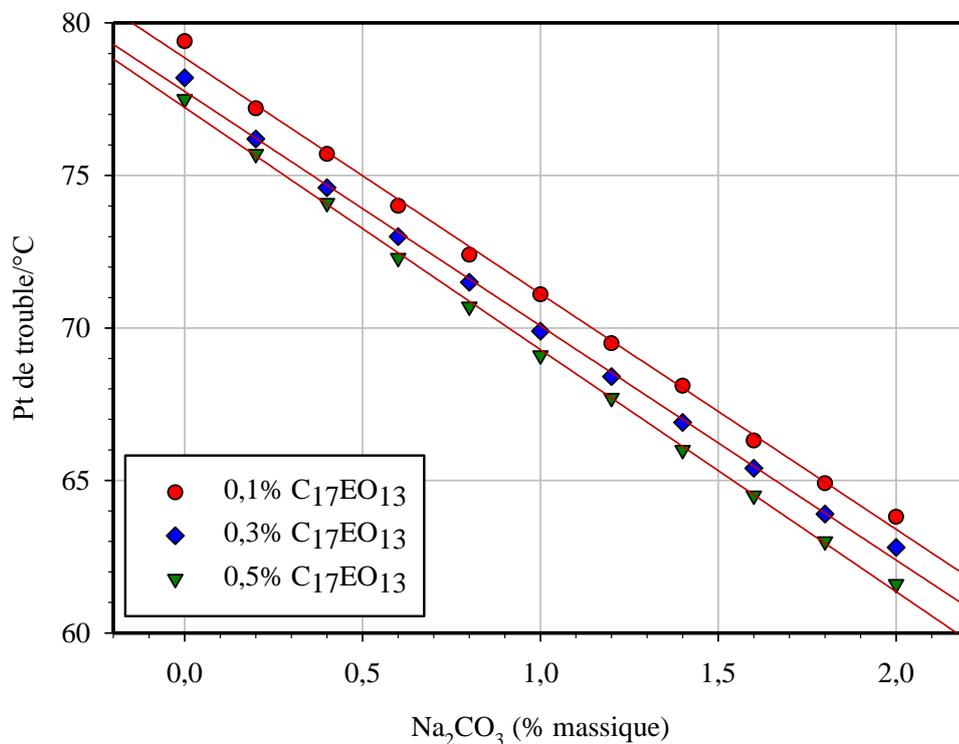


Figure IV.8. Variation du point de trouble du surfactant $C_{17}EO_{13}$ à différentes concentration en fonction de la concentration de Na_2CO_3 .

Cette figure montre une légère diminution du point de trouble avec l'augmentation de la concentration du surfactant $C_{17}EO_{13}$. Le nombre de micelles augmente certainement avec la concentration du tensioactif entraînant aussi une agrégation plus rapide des micelles, qui se traduit par une diminution de la température de point de trouble. Cependant, malgré une augmentation de la concentration de 0,1 à 0,5% masse, le point de trouble de $C_{17}EO_{13}$ ne semble diminuer que d'environ 2 °C, assurant donc une compatibilité du tensioactif $C_{17}EO_{13}$ avec l'eau saumâtre sur une large gamme de concentrations de Na_2CO_3 allant de 0,1 jusqu'à 2,0%.

La dernière étape des tests de compatibilité consiste à évaluer l'effet du polymère sur le point trouble des surfactants non-ioniques. Ainsi, nous avons opté pour un polymère de type polyacrylamide partiellement hydrolysé (PHPA) ayant une masse moléculaire moyenne de $18,5 \times 10^6$ g/mole. Les mesures du point trouble pour le $C_{17}EO_{13}$ ont été réalisées à trois concentrations différentes (0,1 ; 0,3, et 0,5% masse) en présence de Na_2CO_3 (0 - 2,0% masse) et de polymère PAPH (0,1 – 0,2%). Les résultats sont représentés dans les Figure IV.9 - IV.11.

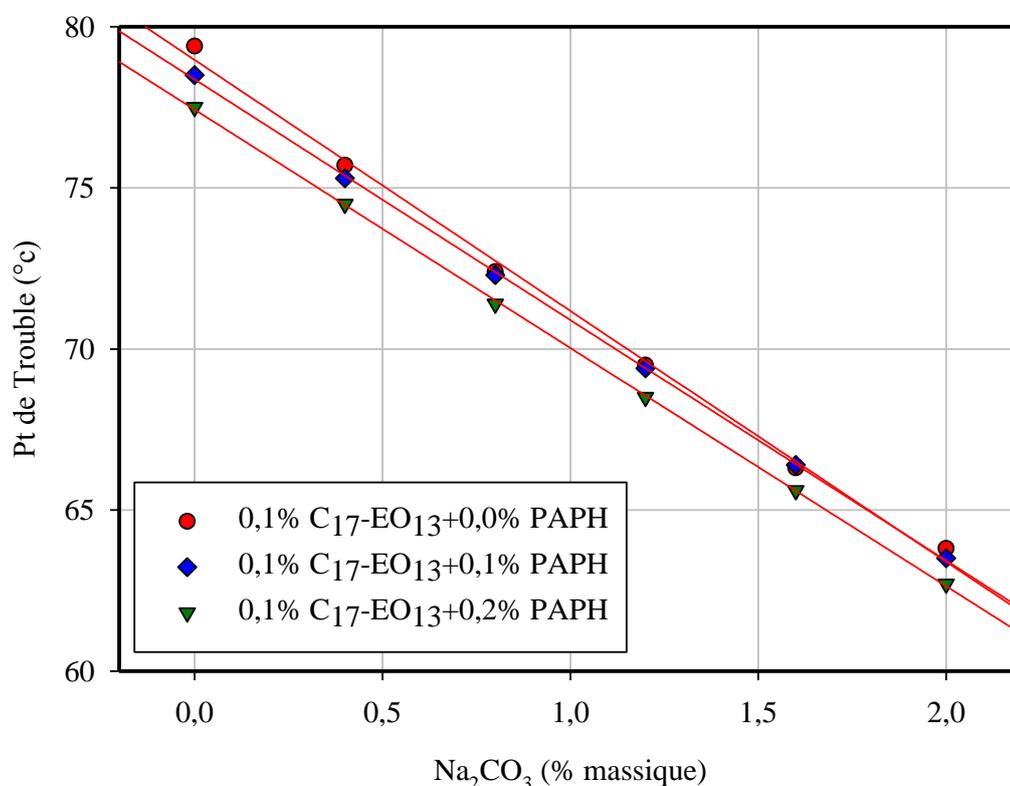


Figure IV.9. Variation du point de trouble de $C_{17}EO_{13}$ à 0,1% en fonction de la concentration de Na_2CO_3 et en présence du PAPH.

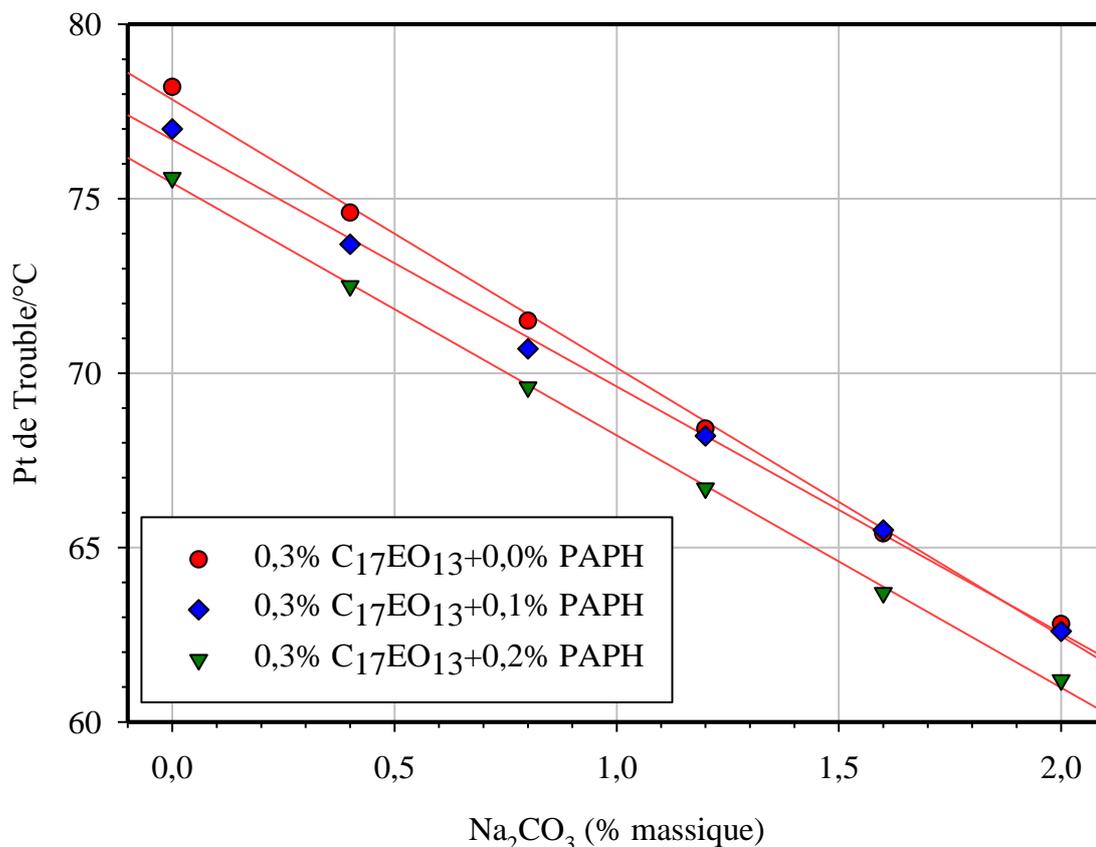


Figure IV.10. Variation du point de trouble de C₁₇EO₁₃ à 0,3% masse en fonction de la concentration de Na₂CO₃ et en présence de PAPH.

La même tendance de variation linéaire est observée pour les trois systèmes. On note une diminution simultanée de la valeur du point de trouble en fonction de la concentration de Na₂CO₃ et du polymère PAPH. De même, la température du point de trouble diminue lorsque la concentration du polymère augmente. Cette diminution semble être plus soutenue lorsque la concentration de C₁₇EO₁₃ augmente de 0,1 à 0,5% masse. Par exemple pour une concentration de 2,0% masse de Na₂CO₃, le point de trouble diminue de 63,8 °C (en absence de polymère) à 63,5 °C ($\Delta T = 0,3$ °C) et à 62,7 °C ($\Delta T = 1,1$ °C) respectivement à 0,1 et 0,2% masse de PHPA. De même à 0,8% masse de Na₂CO₃, une réduction du point de trouble de 0,4°C (0,1% masse PHPA) et de 1,2°C (0,2% masse PHPA) est observée.

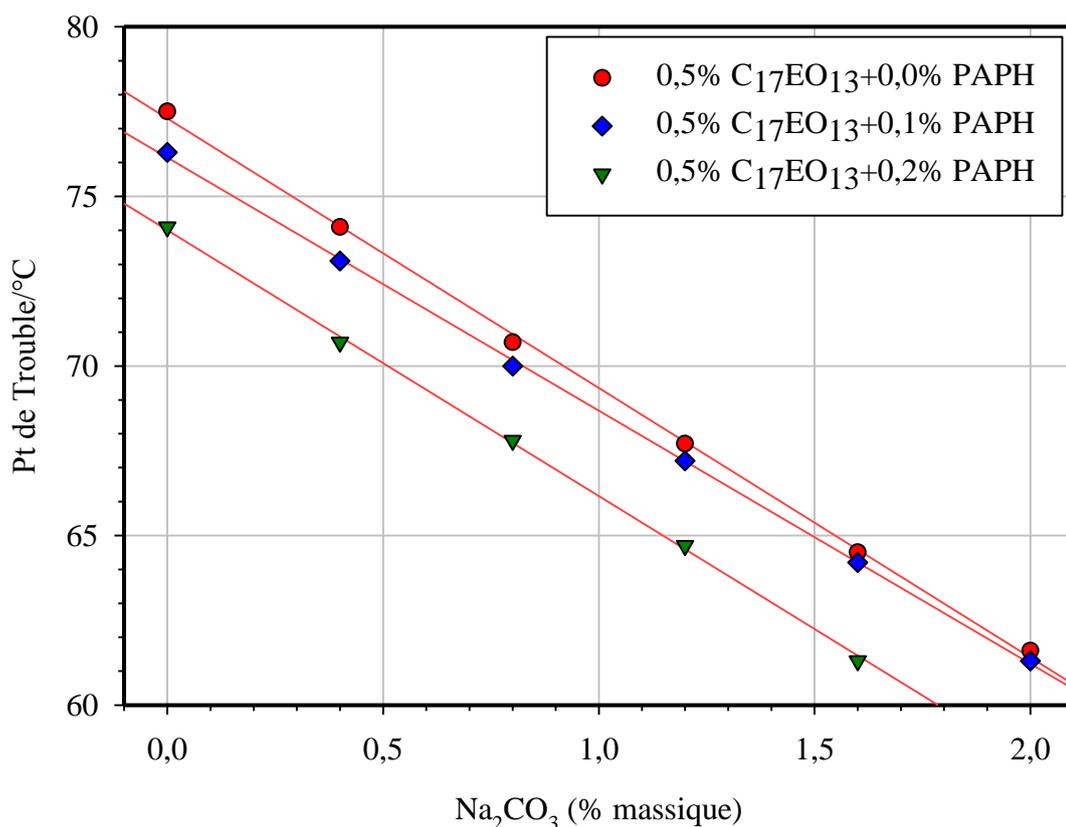


Figure IV.11. Variation du point de trouble de C₁₇EO₁₃ à 0,5% masse en fonction de la concentration de Na₂CO₃ et en présence de PAPH.

La contribution du polymère à la réduction de la température du point de trouble peut être attribuée à divers facteurs, tels que les interactions polymère-surfactant, polymère-eau ou bien polymère-Na₂CO₃. Cependant, en se basant sur la structure moléculaire du polymère, on remarque que le polyacrylamide possède un groupement $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ pour chaque monomère hydrolysé le constituant. Après dissolution du polymère dans l'eau saumâtre, les ions Na⁺ libérés en phase aqueuse peuvent contribuer ainsi à l'augmentation de la concentration en ions Na⁺ et par la même occasion à la formation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau menant à la réduction du point de trouble.

Il est aussi intéressant de noter que la même tendance de variation linéaire du point de trouble du C₁₇EO₁₃ (0,1 – 0,5% masse) en fonction de la concentration de Na₂CO₃ (0 - 2,0% masse) avec un facteur de corrélation satisfaisant ($R^2 \geq 0.996$) est observée en présence du polymère (Figures IV.9 - IV.11). Les détails de ces courbes de tendance linéaire sont représentés dans les Tableaux IV.5-IV.7. Ces tableaux montrent clairement que la pente a ($d(\text{PT})/d(C_{\text{Na}_2\text{CO}_3})$) est pratiquement indépendante de la concentration du

polymère dans les limites d'erreur expérimentales. Par contre, il existe une corrélation entre la pente et le degré d'éthoxylation du surfactant. En effet cette pente est d'autant plus négative lorsque le tensioactif est plus hydrophile. Par conséquent, l'ampleur de la décroissance de la température du point de trouble par unité de concentration de Na_2CO_3 semble être principalement contrôlée par le degré d'éthoxylation du surfactant que par la concentration du polymère.

Tableau IV.5. Détails du segment linéaire de la variation du point de trouble de $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ à 0,1% masse en fonction de la concentration du Na_2CO_3 et en présence de PAPH.

| PAPH (%mass) | $a/(^{\circ}\text{C}/C_{\text{Na}_2\text{CO}_3})$ | $\text{PT}_0/^{\circ}\text{C}$ | R^2 | $\Delta(\text{PT})$ |
|--------------|---|--------------------------------|-------|---------------------|
| 0,0 | -7,79(0,22) | 79,4 | 0,996 | 15,6 |
| 0,1 | -7,47(0,06) | 78,5 | 0,999 | 15,0 |
| 0,2 | -7,40(0,05) | 77,6 | 0,997 | 14,9 |

Tableau IV.6. Détails du segment linéaire de la variation du point de trouble de $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ à 0,3% masse en fonction de la concentration du Na_2CO_3 et en présence de PAPH.

| PAPH (%mass) | $a/(^{\circ}\text{C}/C_{\text{Na}_2\text{CO}_3})$ | $\text{PT}_0/^{\circ}\text{C}$ | R^2 | $\Delta(\text{PT})$ |
|--------------|---|--------------------------------|-------|---------------------|
| 0,0 | -7,69(0,18) | 78,2 | 0,999 | 15,4 |
| 0,1 | -7,08(0,06) | 77,0 | 0,998 | 14,4 |
| 0,2 | -7,24(0,10) | 75,6 | 0,999 | 14,4 |

Tableau IV.7. Détails du segment linéaire de la variation du point de trouble de $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ à 0,5% masse en fonction de la concentration du Na_2CO_3 et en présence de PAPH.

| PAPH (%mass) | $a/(^{\circ}\text{C}/C_{\text{Na}_2\text{CO}_3})$ | $\text{PT}_0/^{\circ}\text{C}$ | R^2 | $\Delta(\text{PT})$ |
|--------------|---|--------------------------------|-------|---------------------|
| 0,0 | -7,23(0,10) | 77,5 | 0,999 | 15,9 |
| 0,1 | -7,46(0,08) | 76,3 | 0,998 | 15,0 |
| 0,2 | -7,63(0,14) | 74,0 | 0,999 | 15,1 |

Par cette démarche de mesure de la température du point de trouble en fonction de la concentration de Na_2CO_3 , on peut déduire que tous les surfactants sont compatibles avec l'eau saumâtre dans une large gamme de concentration d'agent alcalin excepté les deux tensioactifs C_{17}OE_7 et $\text{C}_{17}\text{OE}_{10}$ dont la température de leur point de trouble est inférieure à celle du réservoir (51°C), à cause de leur faible balance hydrophile-lipophile (HLB). Ainsi, les systèmes $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10})/\text{surfactant}/\text{polymère}$ compatibles avec l'eau saumâtre ont été sélectionnés pour une étude de comportement de phase avec l'huile à une température de 51°C .

IV.2. Etude du Comportement de phase "Alcalin-Surfactant-Polymère/Huile/ Saumure"

Dans cette section de comportement de phase ASP/huile/saumure, notre approche est basée sur les étapes successives suivantes :

- Etude du comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{huile}/\text{saumure}$
- Etude du comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{surfactant}/\text{huile}/\text{saumure}$
- Etude du comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{surfactant}/\text{polymère}/\text{huile}/\text{saumure}$

Tous les systèmes ASP ont été formulés en présence de 0,1% masse d'agent de séquestration ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$).

IV.2.1. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{huile}/\text{saumure}$

L'étude du système Na_2CO_3 huile/saumure consiste à évaluer la réactivité de l'huile (brut) avec l'agent alcalin en l'absence de surfactant. La Figure IV.12 représente une photo de tubes avec un mélange d'huile et de saumure (5mL/5mL) contenant des concentrations de Na_2CO_3 variant de 0,05% à 2,0% masse. Tous les tubes se distinguent par un système bi-phasique (aqueux et huileux). Les tubes contenant une concentration de Na_2CO_3 dans un intervalle de 0,1 et 0,5% se distinguent par une phase inférieure (phase aqueuse) légèrement jaunâtre indiquant la dispersion de l'huile sous forme d'émulsion. Par ailleurs, la faible coloration de la phase aqueuse correspond à une faible solubilisation d'huile. Au-delà d'une concentration de 0,5% de Na_2CO_3 , la phase aqueuse redevient claire. Cette

solubilisation d'huile, bien qu'elle soit faible, indique la capacité du brut à générer des agents de surface *in-situ* (carboxylique) par réaction de Na_2CO_3 avec des composés saponifiables constituant l'huile (acides naphthéniques) conventionnellement désignée par RCOO^- et dont la masse moléculaire peut varier entre 120 et 700g/mole.

La solubilisation de l'huile dans un intervalle de concentration de 0,05 et 0,5% masse de Na_2CO_3 comme observé sur la figure IV.12, est due à une répartition majoritaire des agents de surface carboxyliques (RCOO^-) dans la phase aqueuse. L'agrégation des RCOO^- sous forme de micelles permet une solubilisation de l'huile, donnant ainsi un aspect jaunâtre à la phase aqueuse. L'augmentation de la concentration de Na_2CO_3 au-dessus de 0,5% masse, engendre une augmentation de la salinité et par la même occasion une diminution de la solubilité des surfactant dans la phase aqueuse. Ceci se traduit par une migration préférentielle des surfactants RCOO^- au niveau de l'interface ou bien dans la phase huileuse (le Brut).

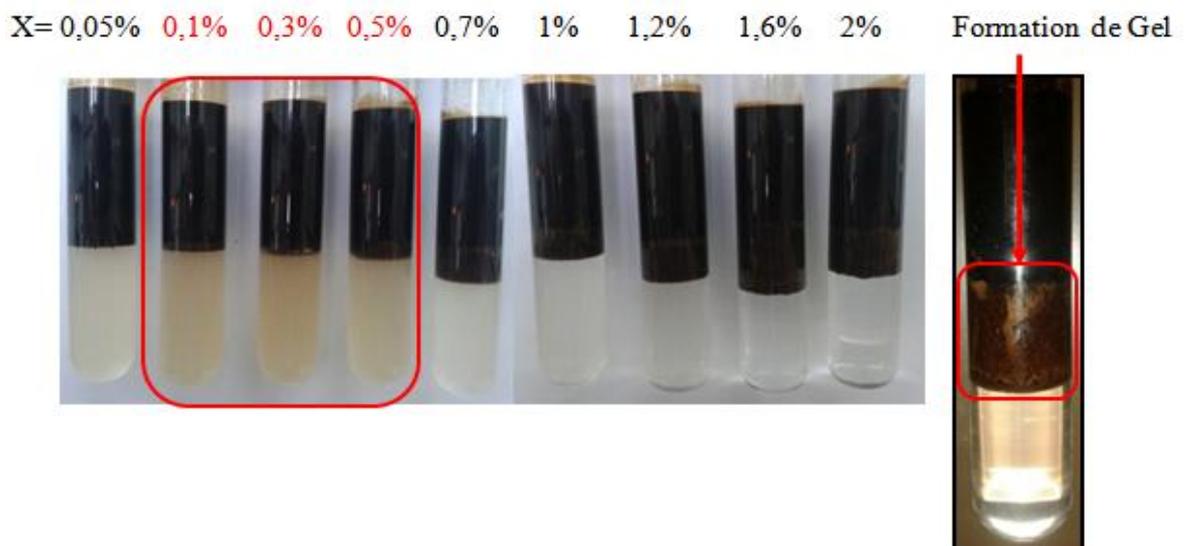


Figure IV.12. Effet de la concentration de Na_2CO_3 sur le comportement de phase du système Na_2CO_3 /huile/saumure, $T = 51\text{ }^\circ\text{C}$, fraction volumique de l'huile (50%). X : concentration massique de Na_2CO_3 .

Dans ce système, la salinité optimale se manifeste aux alentours de 0,3% de Na_2CO_3 . En outre, il est intéressant de noter que dans la figure IV.12, le tube correspondant à une concentration de 2,0% de carbonate de sodium montre clairement la formation d'une phase intermédiaire sous forme de gel, indiquant une répartition quasi totale des surfactants naphthénique à ce niveau. La formation de gel à l'interface peut

engendrer un endommagement irréversible de la perméabilité de la roche réservoir qui se répercute par un faible rendement de récupération de brut. Enfin, les surfactants issus de la saponification des acides naphthéniques du brut ne démontrent pas une capacité à générer une émulsion de type III. Il s'avère donc nécessaire d'ajouter un tensioactif synthétique à la solution alcaline afin d'optimiser l'activité interfaciale du système alcalin-surfactant.

IV.2.2. Comportement de phase du système Na₂CO₃/C₁₇EO₁₃/huile/ saumure

L'approche consiste à fixer la concentration du surfactant ainsi que de la salinité de l'eau de formation et d'effectuer un balayage de concentration de Na₂CO₃. L'agent alcalin aura deux rôles déterminants. Le premier est de générer des tensioactifs *in-situ*, le second étant un balayage de la salinité (ajustement de l'électrolyte) afin de déterminer la concentration optimale en salinité. La même opération sera répétée à différentes fractions volumiques d'huile (10%, 30% et 50%). Après la stabilisation des émulsions à la température de 51°C et l'identification des types d'émulsions en fonction de la concentration de Na₂CO₃, des diagrammes d'activité des surfactants sont développés.

La Figure IV.13 illustre le comportement de phase par un balayage de concentration du carbonate de sodium pour une concentration fixée à 0,05% masse de C₁₇EO₁₃ et à différentes fractions volumique de Brut (10%, 30%, et 50%). Les tubes encadrés en rouge sont caractérisés par une émulsion de type III, ceux de droite correspondent au type II et ceux de gauche au type I.

La phase aqueuse correspondant des émulsions de type III est caractérisée par une couleur sombre indiquant une solubilisation de brut relativement élevée, contrairement aux tubes de type I dont la phase aqueuse est plus claire. Par ailleurs au-delà de la concentration optimale, la phase aqueuse est totalement claire résultant de la migration majoritaire des surfactants dans la phase huileuse.

X= 0,1% 0,2% 0,3% 0,4% 0,5% 0,6% 0,7% 0,8% 0,9% 1% 1,2% 1,4% 1,6% 1,8% 2%



X= 0,1% 0,2% 0,3% 0,4% 0,5% X= 0,1% 0,2% 0,3% 0,4% 0,5%



Figure IV.13. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (0,05% masse)/huile/saumure par balayage de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions volumiques de brut : 10% (a). 30% (b) et 50% (c), $T = 51 \text{ }^\circ\text{C}$. X : pourcentage massique de Na_2CO_3 .

La concentration optimale du carbonate de sodium varie en fonction des fractions volumiques de brut selon une relation de proportionnalité inverse. On remarque que la concentration optimale de Na_2CO_3 augmente lorsque le volume du brut diminue. En effet, pour une fraction de brut de 10%, la concentration optimale de Na_2CO_3 se situe entre 0,8 et 1,8%, et respectivement de 0,2 - 0,4 % et 0,2 - 0,3% pour des fractions de 30 et 50% de brut. Notons aussi que l'intervalle des concentrations optimales de Na_2CO_3 diminue lorsque la fraction du brut augmente. Cela peut s'expliquer par le fait que les faibles fractions du brut nécessitent des concentrations d'agent alcalin plus élevées pour favoriser la production de tensioactif *in-situ*.

L'évidence d'un gradient de concentration du carbonate de sodium en fonction du volume du brut peut être développée qualitativement par un diagramme d'activité comme présenté dans la figure IV.14.

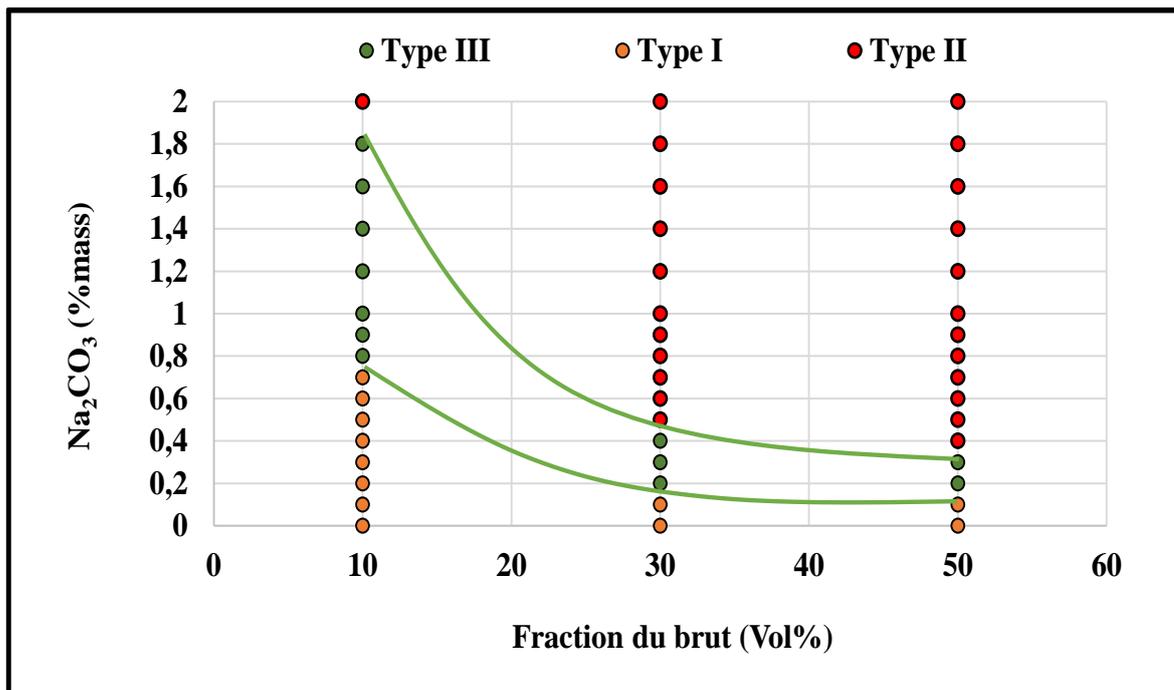


Figure IV.14. Diagramme d'activité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,05\%)/$ huile/saumure en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions d'huile (10%, 30%, et 50%), $T = 51\text{ }^\circ\text{C}$.

Les points de couleur verte correspondent à la région de type III (salinité optimale), les rouges au type II et enfin les points de couleur orange coïncident avec la région du type I. Le processus de développement du diagramme d'activité décrit par Ping [116] peut se faire de deux manières différentes : soit en fixant la salinité de l'eau de formation du réservoir (salinité de formation naturelle) et optimisant la formulation par un balayage de concentration d'un agent alcalin tel que présenté dans notre travail, ou bien fixer la concentration de l'agent alcalin et optimisant par rapport à un électrolyte (NaCl). La première approche semble plus attractive en termes de simplicité de formulation car elle fait intervenir moins d'agents chimiques lors de la formulation et de l'optimisation du fluide complexe ASP, ce qui facilite les opérations de surface dans les champs pétroliers.

D'autre part, le diagramme d'activité permet de prédire la consommation de l'agent alcalin lors de sa réaction avec les agents saponifiables du brut au cours de l'injection. Le choix de la concentration optimale du carbonate de sodium par rapport à la fraction volumique de l'huile dépendra de plusieurs facteurs tels que la saturation résiduelle de l'huile dans la roche réservoir, ainsi que de la saturation initiale de la phase aqueuse, mais aussi du débit d'injection. Cependant et de manière générale, le choix de la formulation optimale lors de l'injection sera aux alentours de la fraction d'huile de 10-30% [99, 153].

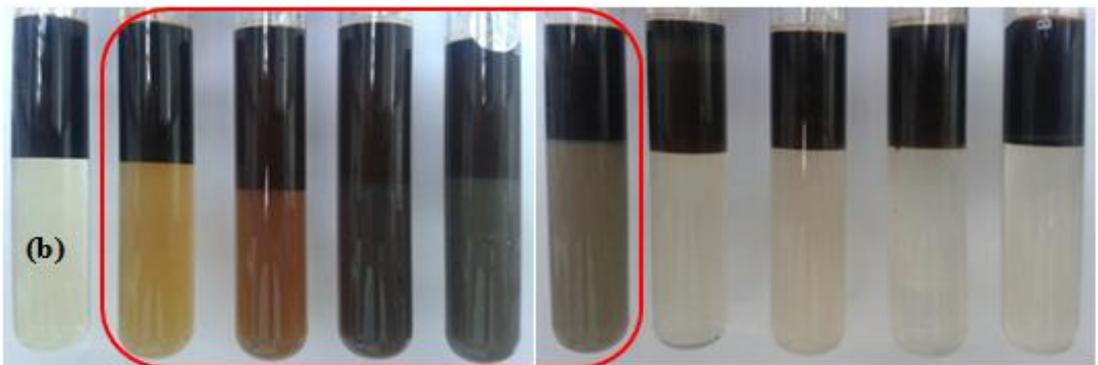
Le même type d'expérience est répété pour des concentrations massique de 0,1, 0,3 et 0,5% du tensioactif $C_{17}EO_{13}$. Les figures IV.15 et IV.16 illustrent respectivement le comportement de phase ainsi que le diagramme d'activité pour une concentration massique de 0,1% du surfactant $C_{17}EO_{13}$, alors que celles pour 0,3% sont représentées par les figures IV.17 et IV.18. Les résultats pour une concentration massique de 0,5% sont représentés par les figures IV.19 et IV.20. Les concentrations optimales du carbonate de sodium pour les différentes concentrations de tensioactifs et de fractions de brut sont regroupées dans le tableau IV.8.

Selon les diagrammes d'activité (figure IV.14, IV.16 et IV.18) on remarque que le gradient de concentration de Na_2CO_3 dans la région Type III en fonction de la fraction volumique du brut est maintenu pour les différentes concentrations du tensioactif $C_{17}EO_{13}$ (0.1%, 0.3% et 0.5%). Cependant, l'intervalle des concentrations optimales de Na_2CO_3 (Type III) est nettement plus grand lorsque la concentration du tensioactif augmente. Cela indique clairement que la concentration optimale du carbonate de sodium est dépendante du rapport de concentration des tensioactifs synthétique ($C_{17}EO_{13}$) et les tensioactifs générés *in-situ* par le brut.

X=0,1% 0,2% 0,3% 0,4% 0,5% 0,6% 0,7% 0,8% 0,9% 1% 1,2% 1,4% 1,6% 1,8% 2%



X= 0,1% 0,2% 0,3% 0,4% 0,5% 0,6% 0,7% 0,8% 0,9% 1%



X= 0,1% 0,2% 0,3% 0,4% 0,5% 0,6% 0,7% 0,8%



Figure IV.15. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,1\%)/$ huile/saumure par balayage de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions volumiques d'huile: 10% (a), 30% (b) et 50% (c), $T = 51^\circ\text{C}$. X : pourcentage massique de Na_2CO_3 .

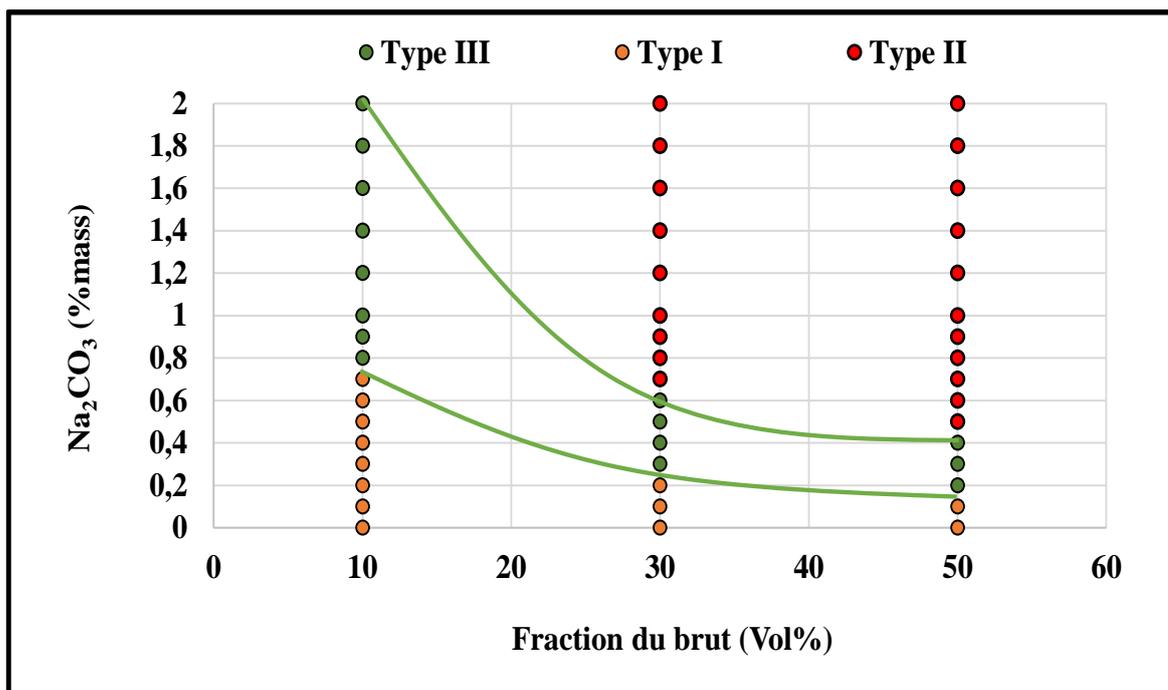


Figure IV.16. Diagramme d'activité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,1\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions d'huile (10%, 30%, et 50%), Temp = 51 °C.

Tableau IV.8. Intervalle des salinités optimales de Na_2CO_3 (ΔC) de la région type III pour différentes fractions volumiques d'huile (10%, 30%, et 50%) et de concentration de $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (0,05, 0,1, 0,3, et 0,5%).

| $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (% masse) | ΔC (% massique) | | |
|---|-------------------------|---------|---------|
| | 10% | 30% | 50% |
| 0,05 | 0,8-1,8 | 0,2-0,4 | 0,2-0,3 |
| 0,10 | 0,8-2,0 | 0,3-0,6 | 0,2-0,4 |
| 0,30 | 0,8-2,0 | 0,4-1,2 | 0,3-0,7 |
| 0,50 | 0,6-2,0 | 0,4-2,0 | 0,3-1,4 |

X= 0,1% 0,2% 0,3% 0,4% 0,5% 0,6% 0,7% 0,8% 0,9% 1% 1,2% 1,4% 1,6% 1,8%



X= 0,1% 0,2% 0,3% 0,4% 0,5% 0,6% 0,7% 0,8% 0,9% 1% 1,2% 1,4% 1,6% 1,8% 2%



X= 0,1% 0,2% 0,3% 0,4% 0,5% 0,6% 0,7% 0,8% 0,9% 1% 1,2% 1,4% 1,6% 1,8% 2%



Figure IV.17. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,3\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ par balayage de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions volumiques d'huile : 10% (a), 30% (b) et 50% (c), Temp = 51 °C. X : pourcentage massique de Na_2CO_3 .

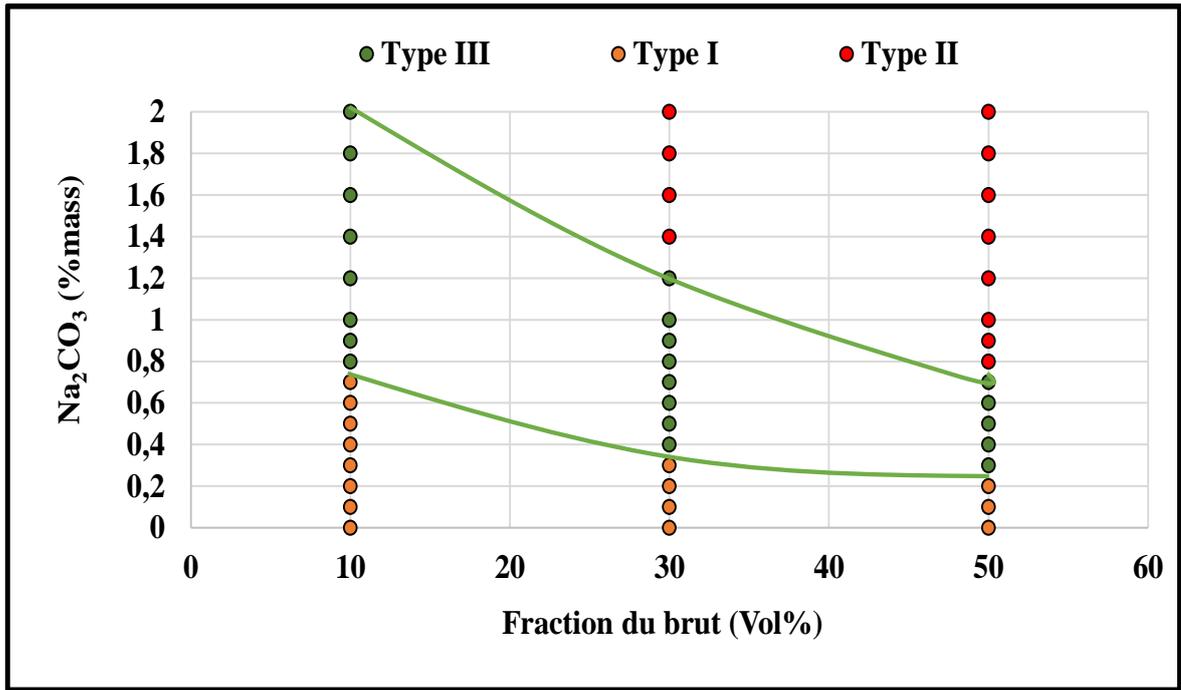


Figure IV.18. Diagramme d'activité du système Na₂CO₃/C₁₇EO₁₃(0,3%)/huile/saumure en fonction de la concentration de Na₂CO₃ pour différentes fractions d'huile (10%, 30%, et 50%), Temp = 51 °C.

Pour des concentrations supérieures à 0,1% masse de tensioactif et des fractions volumiques du brut inférieure à 20%, on note que la région optimale s'étend jusqu'à une concentration de 2,0% masse de Na₂CO₃ ce qui suggère que la région type II n'est atteinte que pour des concentrations bien plus supérieures à celle-ci. Ceci est une propriété très désirable dans le cas d'une injection d'un système complexe ASP dans un réservoir pétrolier.

X= 0% 0,1% 0,2% 0,3% 0,4% 0,5% 0,6% 0,7% 0,8% 0,9% 1% 1,2% 1,4% 1,6% 1,8%



X= 0% 0,1% 0,2% 0,3% 0,4% 0,5% 0,6% 0,7% 0,8% 0,9% 1% 1,2% 1,4% 1,6% 1,8%



X= 0% 0,1% 0,2% 0,3% 0,4% 0,5% 0,6% 0,7% 0,8% 0,9% 1% 1,2% 1,4% 1,6% 1,8%

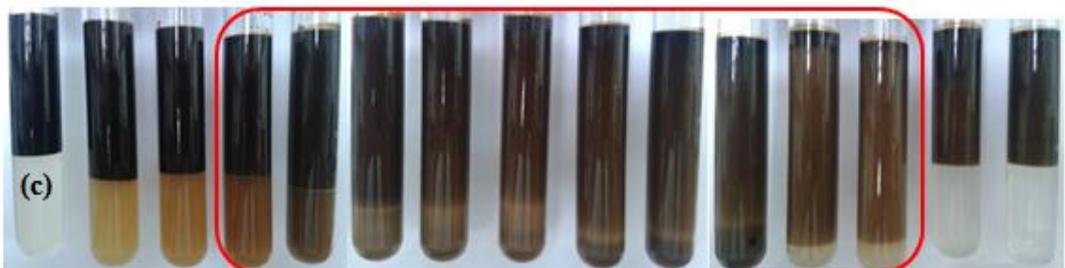


Figure IV.19. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (0,5% masse)/huile/saumure par balayage de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions volumiques d'huile : 10% (a). 30% (b) et 50% (c), Temp = 51 °C. X : pourcentage massique de Na_2CO_3 .

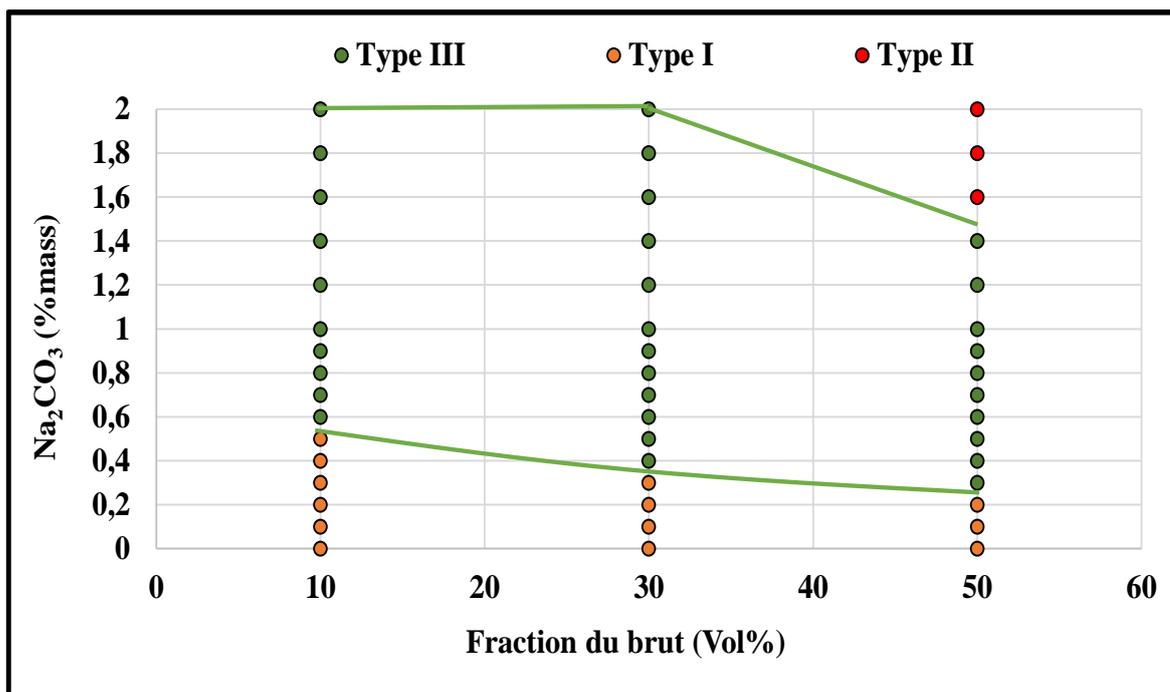


Figure IV.20 Diagramme d'activité pour du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,5\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions d'huile (10%, 30%, et 50%), $T = 51\text{ }^\circ\text{C}$.

Comme indiqué auparavant, dans le cas de comportement de phase Winsor type III, les huiles légères conventionnelles sont caractérisées par l'apparence de trois phases bien distinctes, une phase supérieure (excès d'huile), une phase aqueuse inférieure (excès d'eau) et une phase intermédiaire bi-continue (microémulsion). Contrairement aux huiles lourdes qui sont plus opaques et donc plus difficiles à démarquer les interfaces entre les différentes phases. Cependant, la transition des régions type I, III et II semble plus évidente dans le cas du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,5\% \text{ masse})/\text{huile}/\text{saumure}$. La figure IV.21 illustre clairement les trois différentes transitions de phase (Type I, Type III et Type II) lors du balayage de concentration de Na_2CO_3 pour une fraction volumique d'huile de 50% à 51°C.

Ce type d'observation de comportement de phase pour les huiles relativement lourdes et visqueuses tel que mentionné précédemment est parfaitement en accord avec d'autres travaux menés sur des huiles de même nature ($> 100 \text{ cp}$) et dont la densité est supérieure à 0.920 [100, 189, 190]. De même, les émulsions générées par ces types de brut sont plus opaques en comparaison avec celles formulées par des huiles légères et qui de manière générale forment des dispersions de type microémulsions.

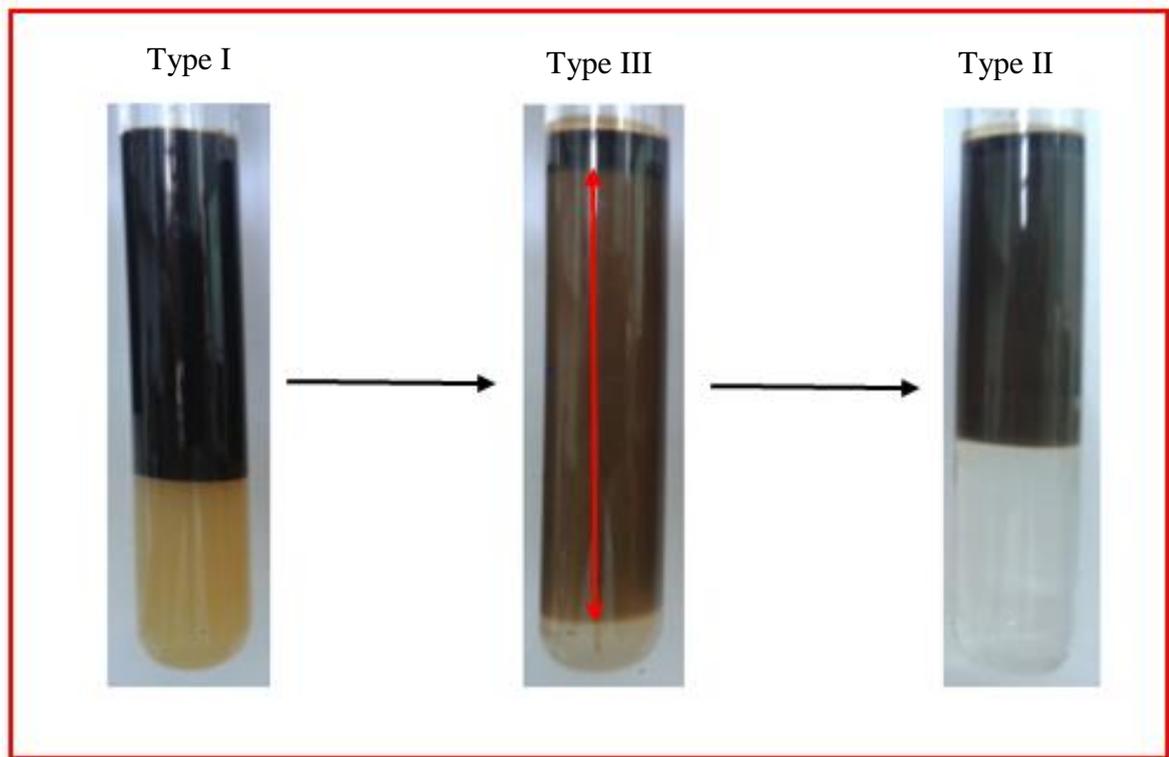


Figure IV.21. Transition de phases à 51°C par balayage de concentration de Na_2CO_3 pour le system $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,5\%)/\text{huile}/\text{saumure}$. Fraction volumique d'huile : 50%, Type I (0,1% Na_2CO_3), Type III (1,4% Na_2CO_3) et Type II (1,8% Na_2CO_3).

La transition de phase est contrôlée par la répartition des tensioactifs synthétiques et tensioactifs générés *in-situ* par le brut dans les deux phases (huile et eau). Dans le cas de la région type I, les tensioactifs sont beaucoup plus présents dans la phase aqueuse sous forme de micelles. En ajustant la concentration de l'électrolyte (Na_2CO_3), les tensioactifs diffusent vers l'interface par conséquent leur partage est plus au moins équimolaire dans les deux phases générant une phase intermédiaire bi-continue d'huile et de solution aqueuse. Au-delà d'une certaine concentration de l'électrolyte, les tensioactifs deviennent peu solubles en phase aqueuse d'où leur migration préférentielle en phase huileuse, engendrant des émulsions inverses de la phase aqueuse dans le brut. Deux facteurs principaux gouvernent le partage des tensioactifs entre les différentes phases, le premier étant le rapport volumique des tensioactifs synthétique et les tensioactifs *in-situ*, le second est l'effet de la concentration de l'électrolyte (Na_2CO_3).

L'une des caractéristiques recherchées par une formulation alcalin/surfactant (AS) ou alcalin/surfactant/polymère (ASP) performante est l'absence de formation de gel ou de cristaux liquides au niveau des interfaces huile/saumure susceptibles de causer un endommagement de la perméabilité de la roche réservoir. Contrairement au comportement

de phase avec un agent alcalin (Na_2CO_3) en absence de surfactant synthétiques ou nous avons observé une formation d'émulsions sous forme de gel (Figure IV.12), l'ajout de tensioactifs $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ a permis de fluidifier les interfaces jouant ainsi un rôle de co-solvant dans ce cas-là. Ceci peut être vérifié par un simple test d'inclinaison des tubes contenant l'huile et les solutions alcalin-surfactant dans diverses directions démontrant ainsi une excellente fluidité de l'interface. Un autre aspect important, est la vitesse de coalescence des émulsions. Une bonne formulation doit exhiber une vitesse de coalescence dans un délai de 2 à 3 jours après une brève agitation et qui doit demeurer stable dans le temps. Les images précédentes des tubes représentant les comportements de phase du surfactant $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ ont été soumis à une seule agitation par jour d'une durée de 10 minutes, le retour à l'équilibre se fait en moins de 48 heures, indiquant une vitesse de coalescence rapide. Il est à noter, qu'aucun changement de comportement de phase n'a été observé après des mois d'incubation à 51°C , prouvant une bonne stabilité des systèmes formulés.

La formulation des fluides complexes pour la récupération assistée du pétrole par voie chimique nécessite l'addition d'un polymère. Le comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}/\text{polymère}/\text{huile}/\text{saumure}$ a été aussi étudié. La figure IV.22 représente une photo du comportement de phase par un balayage de concentration de Na_2CO_3 à 0,1% masse de $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$, les tubes de la photo (A) représentent un comportement de phase en présence de 2000ppm de PHPA et la photo (B) en absence de polymère.

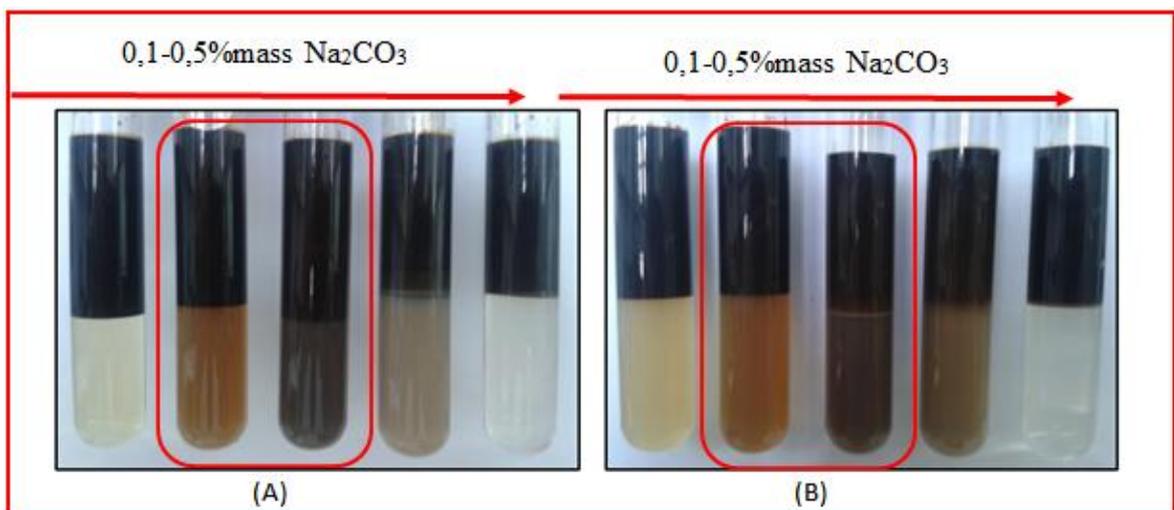


Figure IV.22. Comportement de phase par balayage de concentration de Na_2CO_3 (0,1%-0,5%). Système (A) : 0,1% $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$, Système (B) : 0,1% $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (0,1% masse) /PAPH (0,2%), $T = 51^\circ\text{C}$.

On remarque que le comportement de phase est similaire dans les deux cas (présence et absence de polymère) avec les mêmes caractéristiques de fluidité de l'interface. Cependant, la vitesse de coalescence en présence de polymère est plus lente, ceci est dû à une plus grande viscosité de la phase aqueuse qui tend à ralentir le mouvement de coalescence. D'un autre côté, la présence de polymère améliore la dispersion et la stabilité des gouttelettes de l'huile dans la phase aqueuse.

Le comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,1\% \text{ masse})/\text{PAPH}(0,2\% \text{ masse})/\text{huile}/\text{saumure}$ a été étudié à différentes fractions volumiques d'huile à 51 °C afin de générer le diagramme d'activité de ce système (figure IV.23). En comparaison avec le diagramme d'activité du même système en l'absence de polymère (figure IV.16), on remarque que les régions type I, III et II sont quasiment identiques dans les deux systèmes avec les mêmes intervalles de concentration du carbonate de sodium.

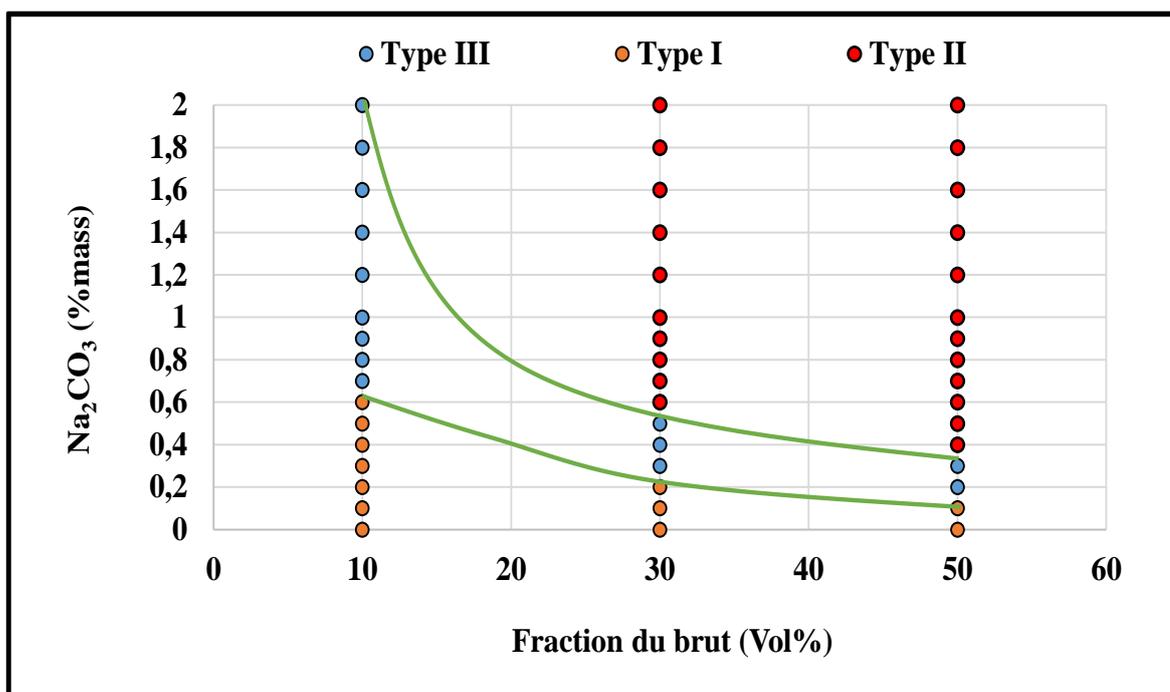


Figure IV.23. Diagramme d'activité pour le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,1\%)/\text{PHPA}(0,2\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ en fonction de la concentration de Na_2CO_3 à différentes fractions volumiques d'huile (10%, 30%, et 50%) et $T = 51\text{ °C}$.

L'étude de comportement de phase du tensioactifs $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ nous montre clairement que la présence simultanée des surfactants synthétiques ainsi que ceux générés *in-situ* est nécessaire pour solubiliser l'huile et former ainsi des émulsions. En effet, malgré des concentrations de 20 à 100 fois supérieure à la concentration micellaire critique (CMC ~

0,005% masse), le surfactant $C_{17}EO_{13}$ ne démontre aucune efficacité à former des émulsions en absence de Na_2CO_3 . D'autre part, les surfactants indigènes ne contribuent que très peu à la solubilisation de l'huile en absence de $C_{17}EO_{13}$ tel que le démontre la figure IV.24, représentant des images de tubes de comportement de phase avec différentes combinaisons des deux agents chimiques.

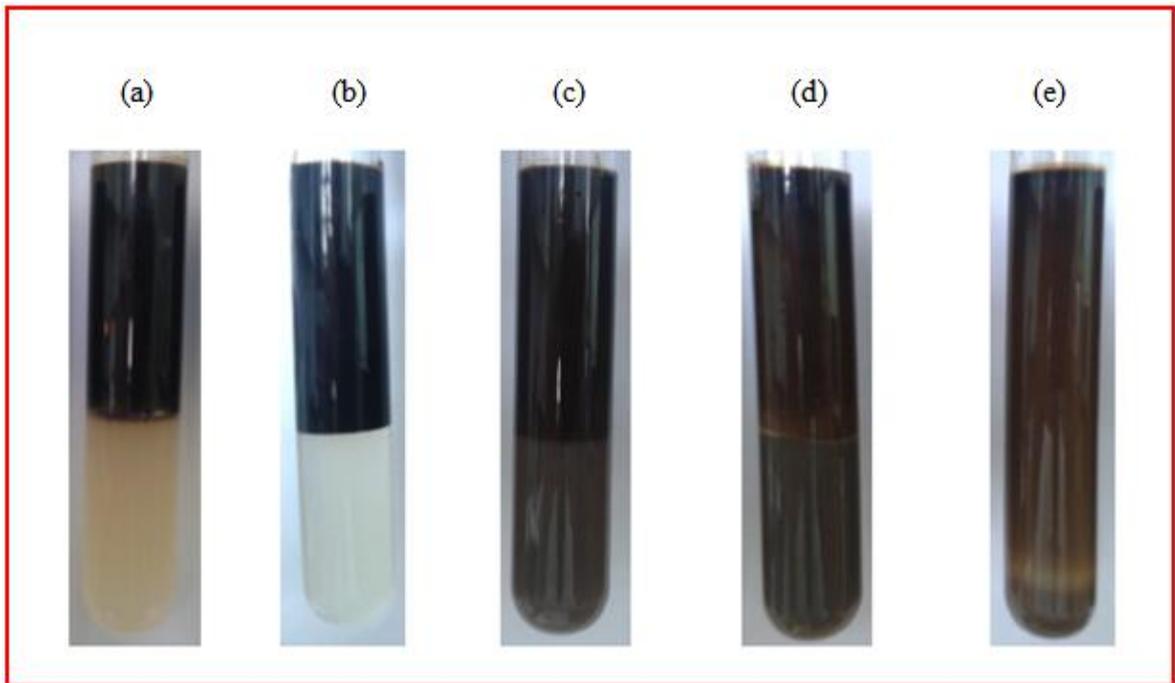


Figure IV.24. Comportement de phase des systèmes : $Na_2CO_3(0,3\%)/$ huile/saumure (a), $C_{17}EO_{13} (0,5\%)/$ huile/saumure (b), $Na_2CO_3(0,3\%)/C_{17}EO_{13}(0,1\%)/$ huile/ saumure (c), $Na_2CO_3 (0,7\%)/C_{17}EO_{13} (0,3\%)/$ huile/saumure (d), $Na_2CO_3 (0,9\%)/C_{17}EO_{13} (0,5\%)/$ huile/saumure (e).

L'association des deux types de surfactants (synthétique et naturel) permet de mettre en évidence un phénomène très important qui est le synergisme entre le surfactant nonionique synthétique $C_{17}EO_{13}$ et les surfactants anioniques carboxyliques ($RCOO^-$) produits *in-situ*. Ce synergisme est induit par des interactions électrostatiques favorables à la formation de micelles hybrides contenant une distribution de surfactants à la fois synthétique et naturel. Ce type de synergisme est hautement souhaitable dans le cadre du développement des fluides complexes car il permet l'obtention d'une tension interfaciale très basse ($\sim 10^{-3}$ mN/m). Dû à un plus grand nombre de micelles hybrides, le système $C_{17}EO_{13}(0,5\% \text{ masse})/Na_2CO_3(0,9\% \text{ masse})$ démontre une phase aqueuse nettement plus sombre en comparaison aux systèmes contenant de plus faibles concentrations (0,1 et 0,3%) signifiant une plus grande quantité d'huile solubilisée. Le mécanisme d'interaction

des deux types de surfactants ainsi que l'effet de la structure des surfactants synthétique sera plus détaillée dans l'étude de la dynamique de la tension interfaciale.

IV.2.3. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{13}\text{EO}_x$ ($x = 10, 13, 18$)/ PAPH/ huile/saumure

Afin d'évaluer l'effet du degré d'éthoxylation sur le comportement de phase, nous avons soumis une série de surfactants homologues C_{13}EO_x ($x=10, 13$ et 18) aux mêmes tests précédents de comportement de phase à des concentrations de 0,1% masse. Les diagrammes d'activités résultants sont présentés dans les figures IV.25, IV.26 et IV.27 respectivement pour les tensioactifs $\text{C}_{13}\text{EO}_{10}$, $\text{C}_{13}\text{EO}_{13}$ et $\text{C}_{13}\text{EO}_{18}$.

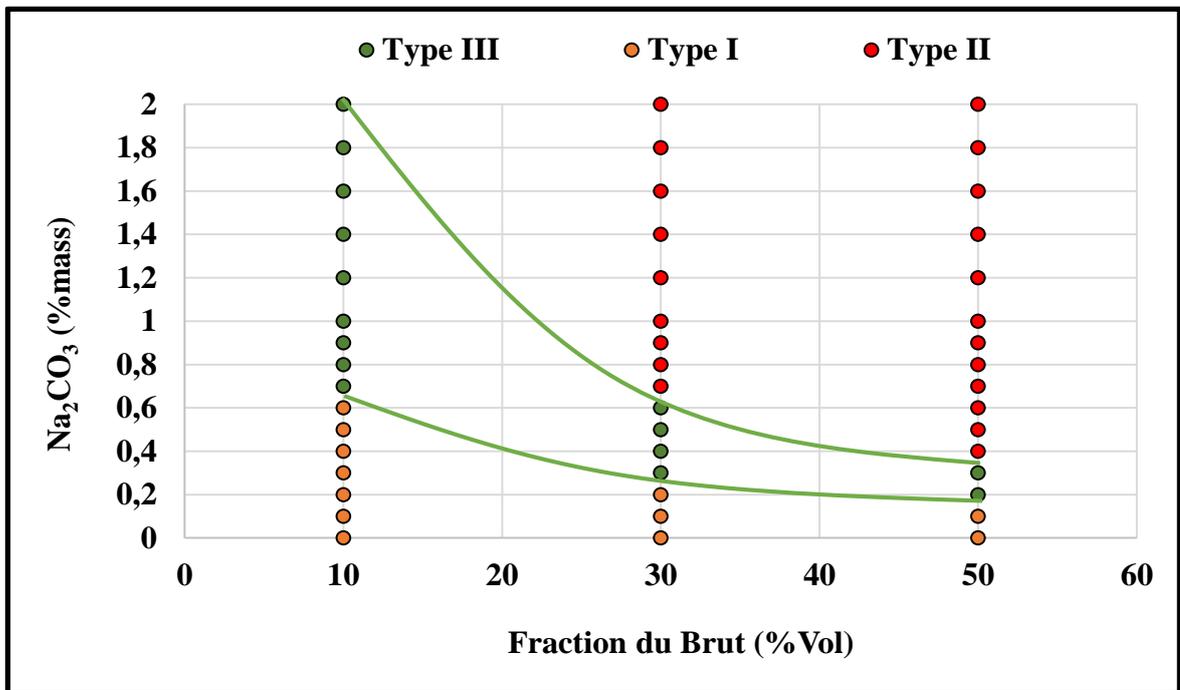


Figure IV.25. Diagramme d'activité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{13}\text{EO}_{10}(0,1\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions d'huile (10%, 30%, et 50%), $T = 51\text{ °C}$.

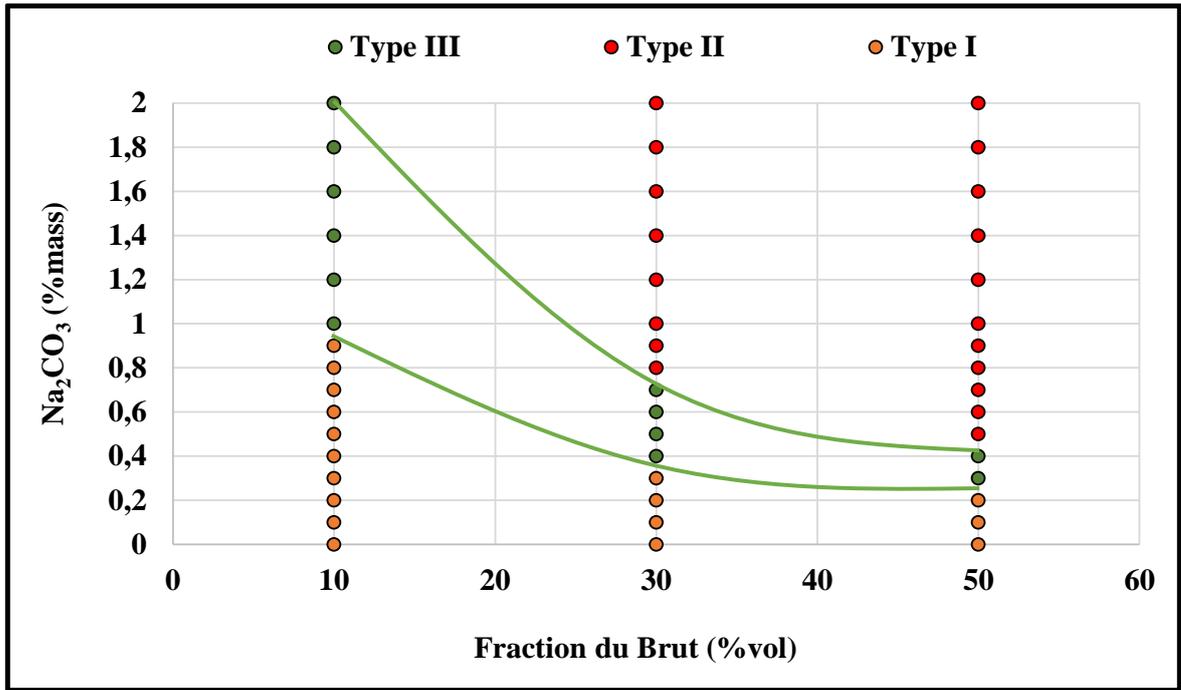


Figure IV.26. Diagramme d'activité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{13}\text{EO}_{10}(0,1\%)/\text{huile} /\text{saumure}$ en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions d'huile (10%, 30%, et 50%), Temp = 51 °C.

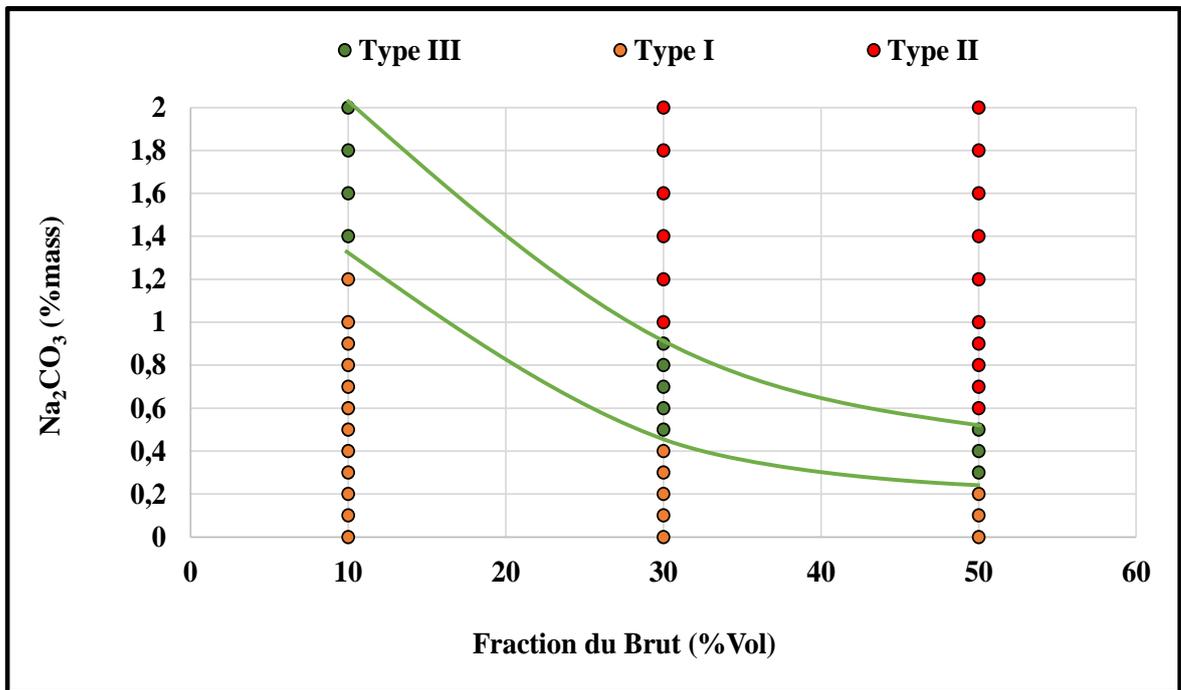


Figure IV.27. Diagramme d'activité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{13}\text{OE}_{10}(0,1\%)/\text{huile} /\text{saumure}$ en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions d'huile (10%, 30%, et 50%), Temp = 51 °C.

D'après ces diagrammes d'activité, les intervalles des concentrations optimales de Na_2CO_3 correspondant à la région type III varient selon le degré d'éthoxylation du surfactants non-ionique. Plus ce dernier est grand, plus la région type III est déplacée vers des intervalles de concentrations de Na_2CO_3 plus élevées. Par exemple, pour une fraction volumique d'huile de 30%, les intervalles de concentration optimaux de l'agent alcalin varient de [0,5 – 0,9% masse] pour le surfactant $\text{C}_{13}\text{EO}_{18}$ à [0,4 – 0,7% masse] pour le $\text{C}_{13}\text{EO}_{13}$ pour enfin atteindre l'intervalle de concentrations le plus faible [0,3 – 0,6% mass] pour le surfactant ayant le plus faible degré d'éthoxylation ($\text{C}_{13}\text{EO}_{10}$). Le degré d'éthoxylation agit sur la balance HLB du surfactant et par conséquent sur sa partition entre les deux phases aqueuse et huileuse. Les surfactants les plus hydrophiles nécessitent une concentration d'électrolyte plus élevée, pour une répartition plus favorable à une émulsion de type III. L'un des buts recherchés lors du développement d'une formulation AS ou ASP est de minimiser les concentrations des agents chimiques pour une meilleure viabilité économique de l'opération de récupération assistée, par conséquent les tensioactifs démontrant une bonne efficacité pour de faibles concentrations en agent alcalin sont certainement les plus intéressants. En comparant les deux diagrammes d'activité des figures IV.16 et IV.25 correspondant respectivement aux deux tensioactifs $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ et $\text{C}_{13}\text{EO}_{10}$, on remarque qu'ils sont identiques en tout point, cela est expliqué par le fait que ces deux tensioactifs ont la même balance HLB et par conséquent un partage identique dans les deux phases pour des concentrations similaires en électrolyte. En effet, le tensioactifs $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ qui a une plus grande chaîne alkyle (C17) est doté d'un degré d'éthoxylation plus élevé que le tensioactif $\text{C}_{13}\text{-EO}_{10}$ ce qui amène ces deux derniers à une même balance hydrophile-lipophile.

IV.2.4. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4/\text{huile}/\text{saumure}$

Dans le cas des surfactants anioniques, nous avons porté un intérêt particulier au tensioactif polypropoxylé $\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$. La même procédure expérimentale précédente de l'étude de comportement de phase est maintenue pour le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}\text{PO}_8/\text{huile}/\text{saumure}$. Les figures de IV-28 à IV-31 représentent successivement les comportements de phases et les diagrammes d'activités des deux systèmes $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}\text{PO}_8(0,1\% \text{ masse})/\text{huile}/\text{saumure}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}\text{PO}_8(0,3\% \text{ masse})/\text{huile}/\text{saumure}$. Selon les diagrammes IV-29 et IV-31, on observe la même tendance de variation des intervalles de concentrations optimales de Na_2CO_3 en fonction des fractions volumiques de l'huile

pour les deux systèmes (0,1 et 0,3% masse de $C_{14-15}(OP)_8SO_4$) selon une relation de proportionnalité inverse. Pour une fraction volumique d'huile de 10% les intervalles de concentrations optimales de Na_2CO_3 sont de [0,4 - 0,9%mass] et [0,5 - 1,8%mass] respectivement pour les systèmes $Na_2CO_3/C_{14-15}(OP)_8SO_4(0,1\% \text{ masse})/\text{huile}/\text{saumure}$ et $Na_2CO_3/C_{14-15}(OP)_8SO_4(0,3\% \text{ masse})/\text{huile}/\text{saumure}$, en augmentant la fraction volumique du brut, les concentration optimales diminuent respectivement pour atteindre des intervalles de [0,2 - 0,4%mass] et [0,4 - 1,0%mass] pour des fractions volumiques de brut de 50%. De même, on remarque que l'intervalle des concentrations optimales de l'agent alcalin est d'autant plus grand en augmentant la concentration du tensioactif $C_{14-15}(OP)_8SO_4$ de 0,1 à 0,3% masse. A la lumière des figures IV.28 et IV.30, on remarque une plus grande quantité d'huile solubilisée avec le système contenant une concentration de 0,3% masse de surfactant résultant en une phase inférieure (phase aqueuse) nettement plus sombre en comparaisons avec le système de 0,1% masse de $C_{14-15}(OP)_8SO_4$.

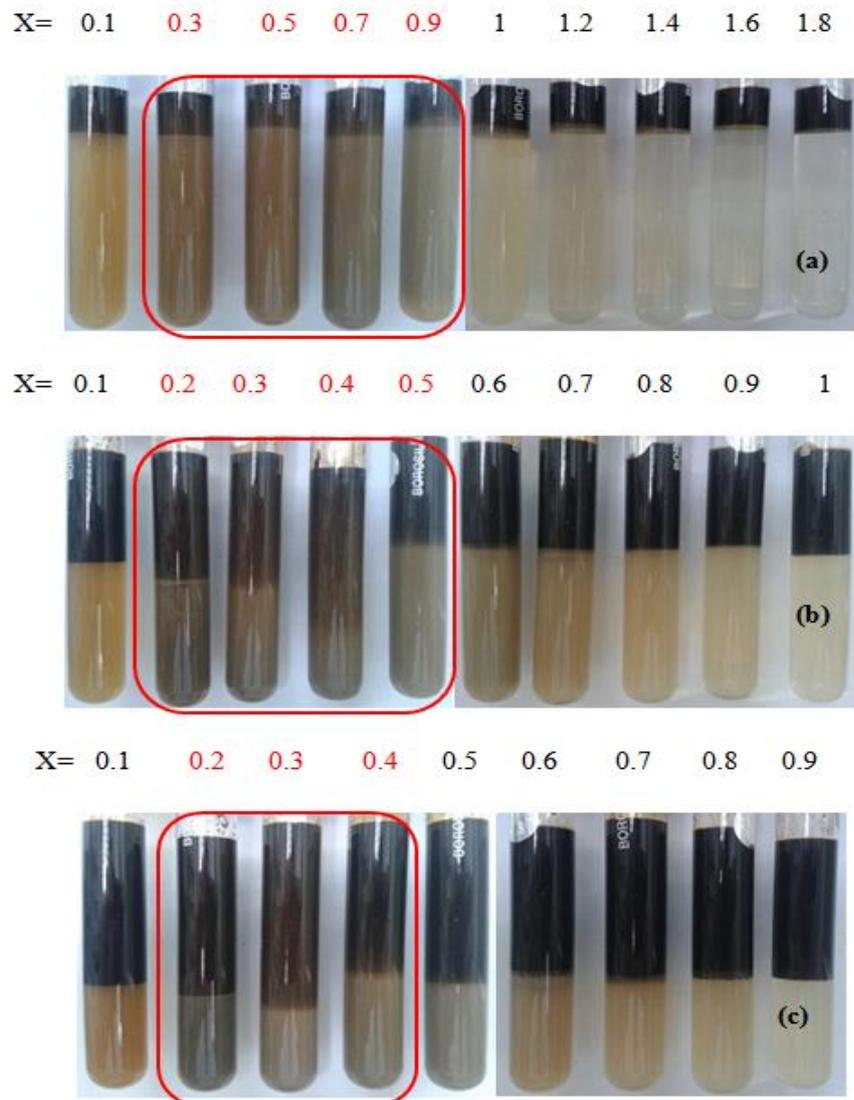


Figure IV.28. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4(0,1\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ par balayage de concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions volumiques d'huile : 10% (a), 30% (b) et 50% (c), $T = 51^\circ\text{C}$. X : pourcentage massique du Na_2CO_3 .

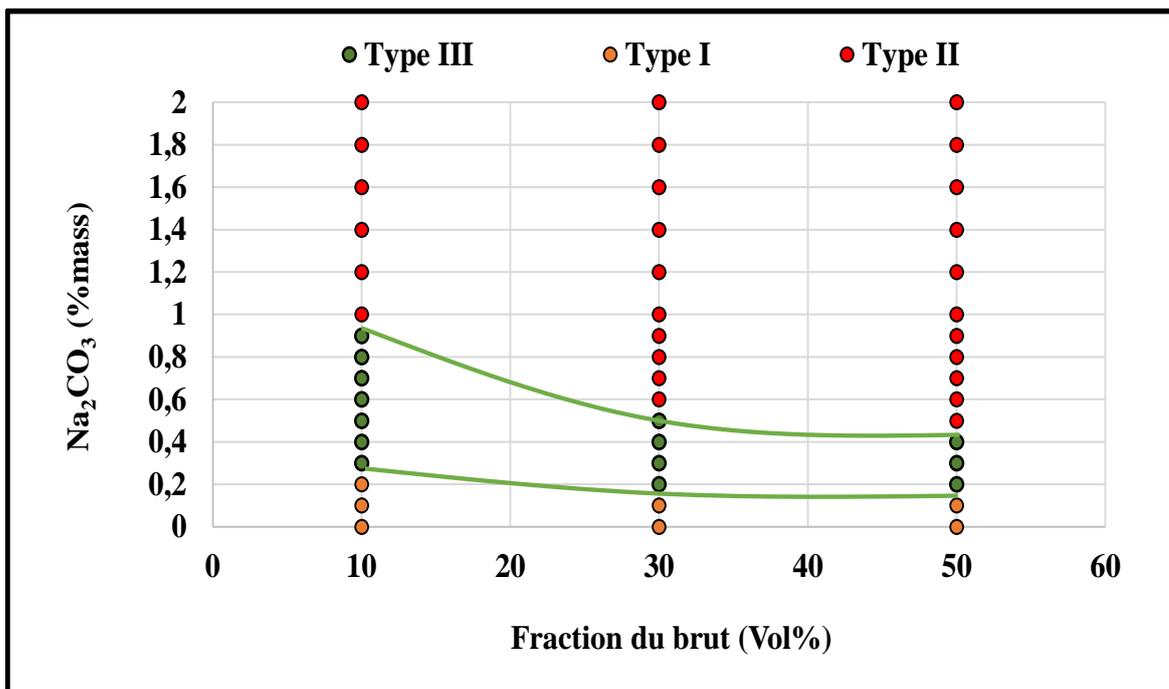


Figure IV.29. Diagramme d'activité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4(0,1\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions volumiques d'huile (10%, 30%, et 50%), $T = 51\text{ }^\circ\text{C}$.

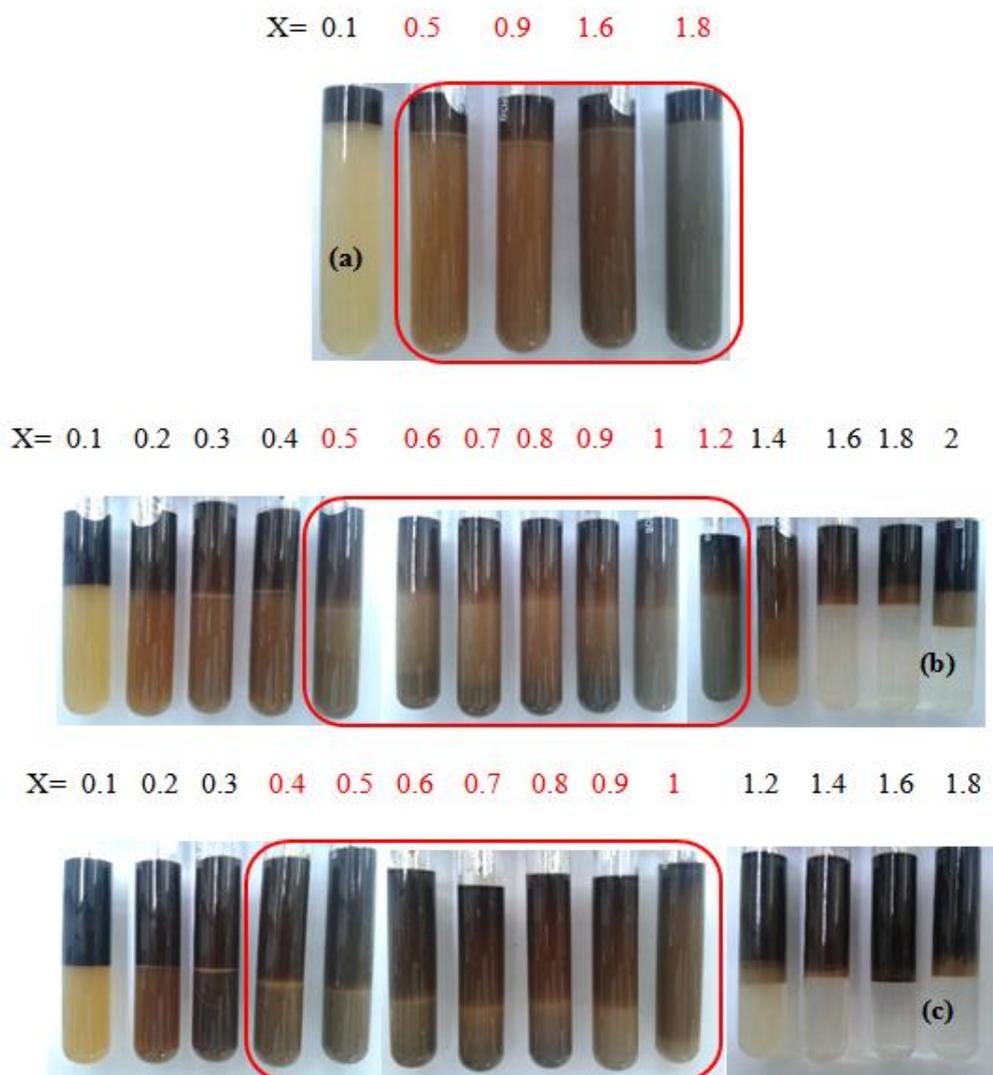


Figure IV.30. Comportement de phase du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4(0,3\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ par balayage de concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions volumiques du brut: 10% (a). 30% (b) et 50% (c), $T = 51\text{ }^\circ\text{C}$. X : pourcentage massique du Na_2CO_3 .

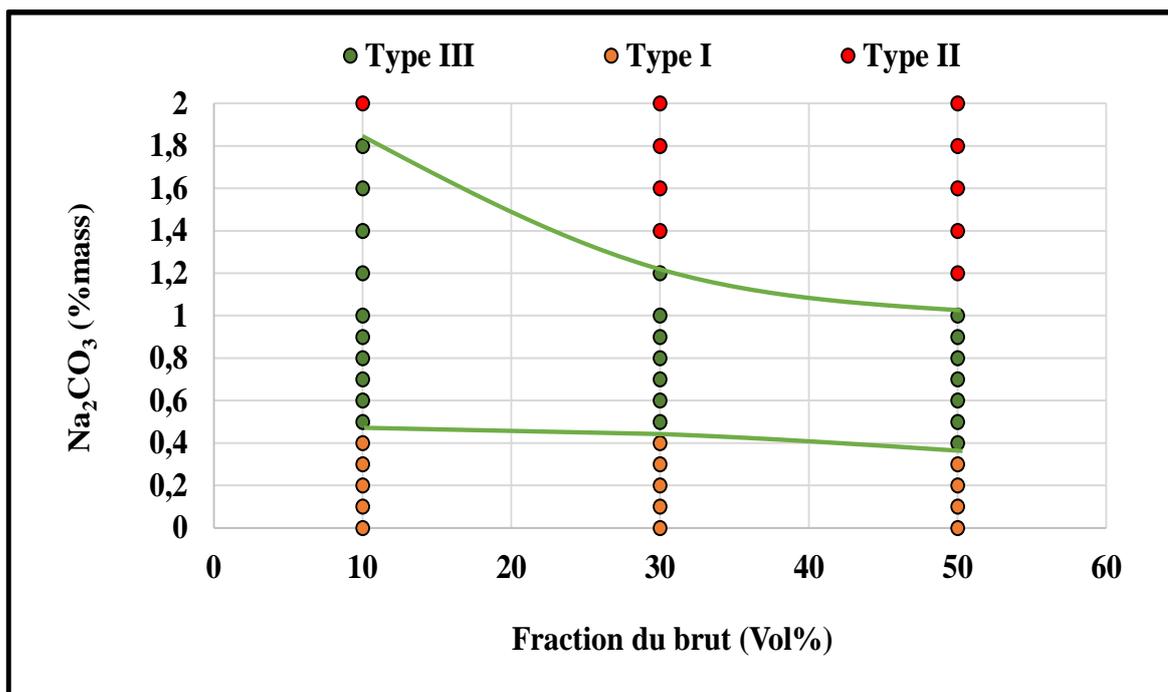


Figure IV.31. Diagramme d'activité du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4(0,3\%)/\text{huile}/\text{saumure}$ en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour différentes fractions volumique d'huile (10%, 30%, et 50%), $T = 51\text{ }^\circ\text{C}$.

La combinaison de l'agent alcalin ainsi que du surfactant $\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$ démontre les mêmes caractéristiques de synergisme observées dans le cas des systèmes $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}/\text{huile}/\text{saumure}$, ce qui laisse suggérer la formation de micelles hybrides entre le surfactant synthétique $\text{C}_{14-15}(\text{OP})_8\text{SO}_4$ et les surfactants carboxyliques (RCOO^-) issues de la réaction de saponification entre l'agent alcalin et le brut acide permettant la formation d'émulsions.

En comparant les deux systèmes $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}/\text{huile}/\text{saumure}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{OP})_8\text{SO}_4/\text{huile}/\text{saumure}$, on remarque que pour des fractions volumiques de brut de 30% et 50%, les deux systèmes exhibent des intervalles de concentrations optimales de Na_2CO_3 relativement proches tel que démontré dans le tableau IV.9. Cependant pour des fractions volumiques de 10%, on observe une différence évidente des concentrations optimales de Na_2CO_3 . En effet les intervalles de concentration de l'agent alcalin dans la région Type III sont nettement supérieurs dans le cas des systèmes contenant le surfactant nonionique $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$, cette différence remarquable est due à la nature des tensioactifs (anionique et nonionique) d'une part et à la différence de la structure des deux tensioactifs d'autre part. Comme nous l'avons précédemment évoqué, la transition des phases (type I, Type III et Type II) est contrôlée par la répartition des surfactants dans le fluide bi-phasique, qui est

dépendante de la salinité (l'électrolyte) ainsi que de la balance hydrophile-lipophile. Bien que le surfactant C₁₇EO₁₃ soit constitué d'une chaîne alkyle de 17 atomes carbone le tensioactifs anionique C₁₄₋₁₅(PO)₈SO₄ semble être plus hydrophobe de par sa chaîne polypropoxylé liée à son groupement sulfate (SO₄⁻), Par conséquent le surfactant anionique montre une plus grande habilité de répartition majoritaire dans la phase organique pour des concentrations relativement faibles en sels (Na₂CO₃) en comparaison avec le tensioactif nonionique.

Tableau IV.9. Intervalle des salinités optimales de Na₂CO₃ (ΔC) de la région type III à différentes fractions volumiques de l'huile (10%, 30%, et 50%) et de concentration des surfactants C₁₄₋₁₅(PO)₈SO₄ et C₁₇EO₁₃ (0,1 et 0,3% masse)

| Tensioactifs | ΔC (% masse) | | |
|---|----------------------|---------|---------|
| | 10% | 30% | 50% |
| 0,1% masse C ₁₄₋₁₅ (OP) ₈ SO ₄ | 0,4-0,9 | 0,2-0,5 | 0,2-0,4 |
| 0,1% masse C ₁₇ -OE ₁₃ | 0,8-2,0 | 0,3-0,6 | 0,2-0,4 |
| 0,3% masse C ₁₄₋₁₅ (OP) ₈ SO ₄ | 0,5-1,8 | 0,5-1,2 | 0,4-1,0 |
| 0,3% masse C ₁₇ -OE ₁₃ | 0,8-2,0 | 0,4-1,2 | 0,3-0,7 |

Enfin, l'étude du comportement de phase a permis de déterminer les concentrations optimales de l'agent alcalin pour les différents tensioactifs à différentes concentrations ainsi qu'à différentes fractions volumiques d'huiles. L'étude étant basée sur une observation qualitative des transitions de phases, les tensions interfaciales entre les fluides complexe et l'huile seront déterminées par un tensionmètre à goutte tournante lors des mesures de la dynamique de la tension interfaciale dans la section qui suit.

IV.3. Étude du comportement dynamique de la tension interfaciale

Le principal mécanisme de la récupération assistée du pétrole par voie chimique est le déplacement microscopique des gouttes d'huile piégées par les forces capillaires dans le système poreux de la roche réservoir, par réduction de la tension interfaciale entre le fluide ASP et le pétrole brut. Selon la constitution du fluide complexe et la nature de l'huile, deux types de comportements de la tension interfaciale sont généralement observés [57, 191-196]. Le premier est caractérisé par une réduction de la tension interfaciale de manière

monotone jusqu'à atteindre l'équilibre. Ce type de comportement est généralement observé dans le cas des fluides en absence d'agents alcalins et par conséquent en absence de surfactants carboxyliques pouvant être généré *in-situ* par l'huile acide. Par contre, le deuxième type est caractérisé par une diminution rapide de la tension interfaciale avec l'apparition d'une TIF transitoire minimale (TIF_{min}), suivie d'une augmentation jusqu'à atteindre l'équilibre (TIF_{eq}). Ceci se produit lorsque les deux types de surfactants synthétiques et indigènes sont simultanément présents dans le système bi-phasique alcalin-surfactants-saumure et le pétrole brut.

Une succession de mesures de la variation dynamique de la tension interfaciale ont été réalisées pour les systèmes suivant :

- Huile/eau déionisée et huile/saumure
- Na_2CO_3 /huile/saumure
- Na_2CO_3 / surfactant non-ionique/huile/saumure
- Na_2CO_3 /surfactant anionique/huile/saumure
- Na_2CO_3 /surfactant/polymère/huile/saumure

Le but recherché par cette démarche est la validation des résultats des études de comportement de phase. Une étude fondamentale des mécanismes d'interactions pouvant avoir lieu entre le fluide complexe (ASP) et l'huile ainsi qu'une étude comparative de l'effet de la nature (non ionique et anionique) et la structure moléculaire des surfactants sur le comportement dynamique de la tension interfaciale.

IV.3.1. Système huile/eau saumâtre

Dans un premier lieu, il est nécessaire de déterminer la tension interfaciale entre l'huile et l'eau saumâtre ainsi que l'effet de l'agent de chélation sur cette dernière dans les conditions de température du réservoir (51 °C), afin de pouvoir évaluer les performances des fluides complexes formulés. La figure IV.32 représente la variation de la tension interfaciale en fonction du temps entre l'huile et l'eau déionisée ainsi que de l'eau saumâtre en absence et en présence de $Na_5P_3O_{10}$ à 0,1% masse. Dans le cas de l'eau déionisée, la tension interfaciale diminue d'une valeur initiale de 28,5 mN/m pour atteindre une valeur 25,5mN/m à l'équilibre. Concernant l'eau saumâtre, on remarque que dans les deux cas, en absence et en présence de 0,1% masse de $Na_5P_3O_{10}$, la TIF décroît d'une

valeur de 18,8 mN/m pour atteindre l'équilibre aux alentours de 6 mN/m. Cependant, en présence d'agent de chélation, la TIF semble atteindre l'équilibre dans un laps de temps relativement plus court.

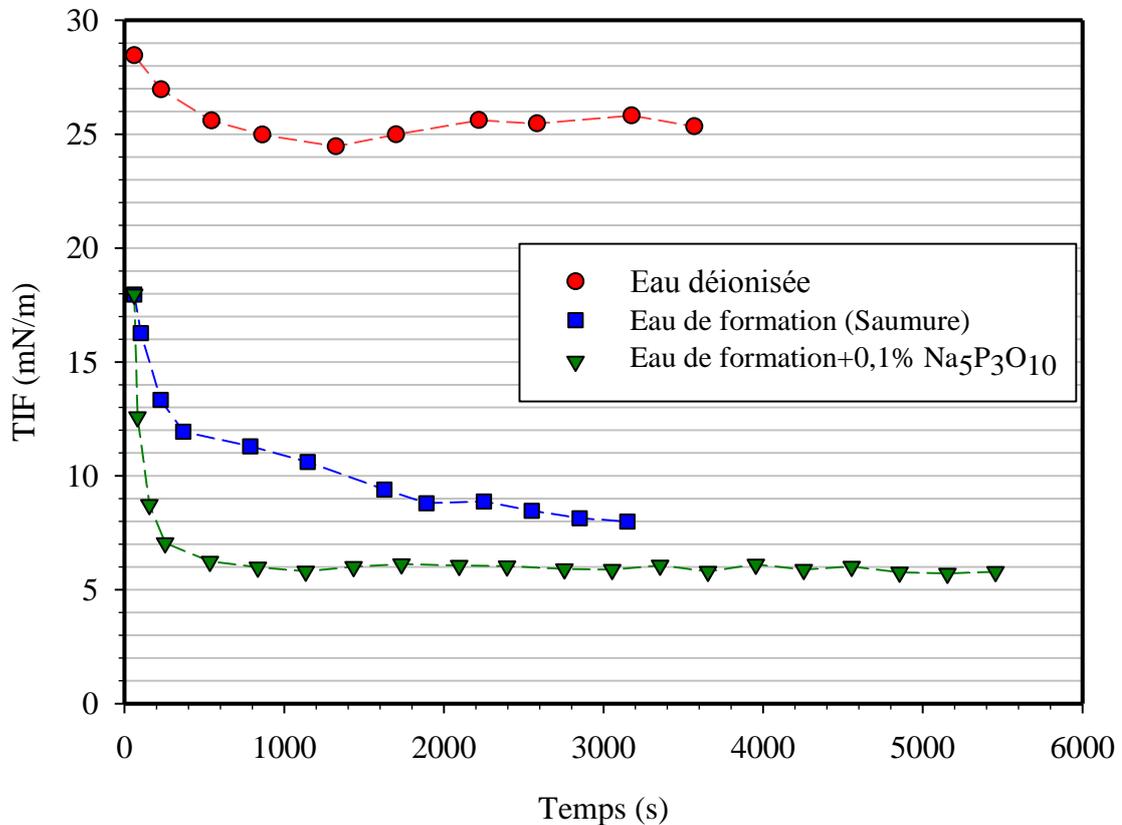


Figure IV.32. Dynamique de la tension interfaciale à 51°C entre l'huile, l'eau dés-ionisée, saumure et la saumure en présence de 0,1% masse de Na₅P₃O₁₀.

De même, la valeur relativement faible de la TIF (~ 6mN/m) entre l'eau saumâtre et l'huile peut être attribuée à la combinaison d'un pH relativement élevé de la saumure (7,9) et l'acidité de l'huile (0,984 mg KOH/g d'huile), permettant ainsi la formation de surfactants carboxyliques indigènes qui contribuent à la réduction de la TIF. Par contre, la conversion des acides naphthéniques de l'huile en agent de surface par ionisation n'est pas réalisable dans le système huile/eau dés-ionisée à cause du faible pH (6,5) de cette dernière.

D'autre part, la figure IV.33 représente l'effet de Na₅P₃O₁₀ sur la tension interfaciale en fonction du temps entre l'huile et la saumure en présence de 0,1% masse de trois différents surfactants, un non ionique polyéthoxylé (C₁₇EO₁₃), un tensioactif anionique polypropoxylés (C₁₄₋₁₅(PO)₈-SO₄) et un tensioactif conventionnel (dodécyl

sulfate de sodium, SDS). En présence de 0,1% masse de $C_{17}EO_{13}$, les résultats ne démontrent aucun effet significatif de l'agent de chélation ($Na_5P_3O_{10}$) sur la TIF entre l'huile et l'eau saumâtre. En effet, dans les deux cas (absence et présence de 0,1% masse de $Na_5P_3O_{10}$), la TIF diminue d'une valeur initiale d'environ 0,55 mN/m pour atteindre l'équilibre à une valeur identique de 0,29 mN/m, ce qui laisse suggérer l'absence d'interaction entre l'agent de chélation et le surfactant non-ionique $C_{17}EO_{13}$. La même observation est valable pour le système SDS(0,1%)/huile/saumure pour lequel la tension interfaciale à l'équilibre est pratiquement identique (1,0 mN/m) en absence et en présence de 0,1% masse de $Na_5P_3O_{10}$. Cependant, dans le cas du système $C_{14-15}(PO)_8SO_4$ (0,1% masse)/huile/saumure, on remarque que la tension interfaciale diminue d'une valeur initiale de 0,13 mN/m pour atteindre l'équilibre à $6,6 \times 10^{-2}$ mN/m (en l'absence de $Na_5P_3O_{10}$) et de 0,36 mN/m à 0,16 mN/m (en présence de 0,1% masse de $Na_5P_3O_{10}$). Ceci indique clairement que l'agent de chélation a tendance à freiner la réduction de la TIF dans le cas du surfactant anionique $C_{14-15}(PO)_8SO_4$.

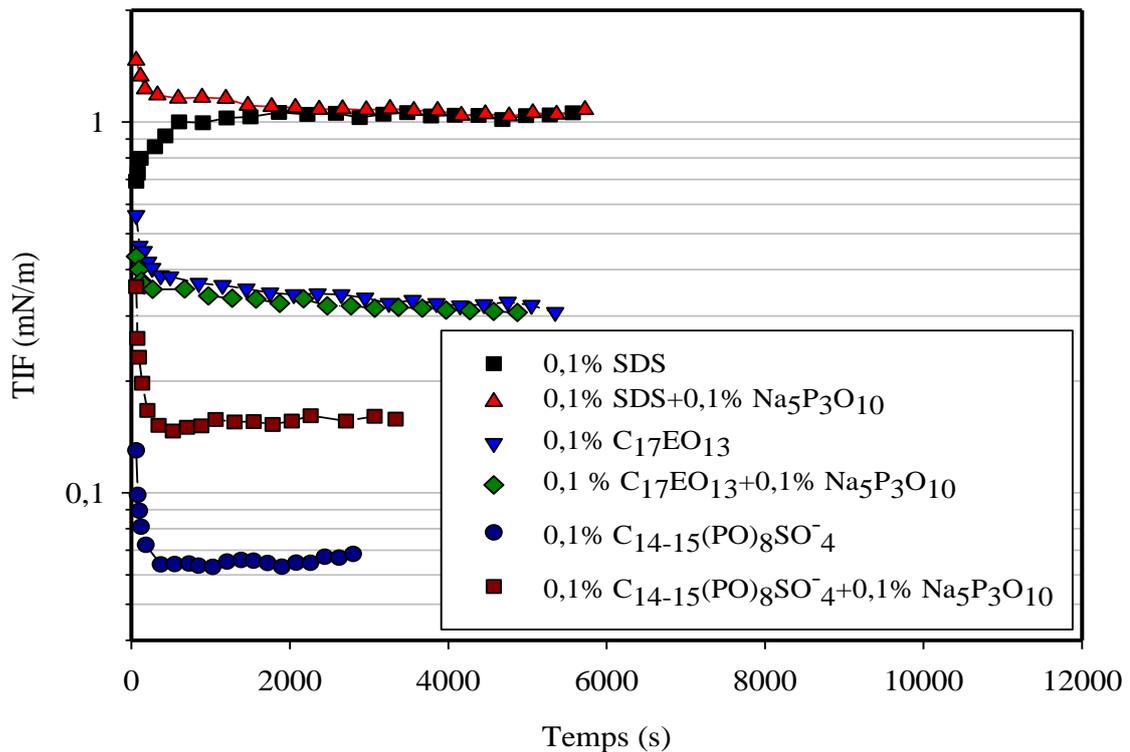


Figure IV.33. Effet de $Na_5P_3O_{10}$ (0,1% masse) sur la tension interfaciale à 51°C entre l'huile et la saumure en présence des surfactants, $C_{17}EO_{13}$, $C_{14-15}(PO)_8SO_4$ et SDS à 0,1% masse

IV.3.2. Système Na₂CO₃/huile/saumure

Dans la partie étude de comportement de phase, il a été observé une légère solubilisation d'huile dans la phase aqueuse en présence d'agent alcalin Na₂CO₃ (Figure IV.12) ce qui a laissé suggérer une probable diminution de la tension interfaciale. Afin de confirmer ces hypothèses, une série de mesures de la dynamique de la tension interfaciale entre l'huile et l'eau de formation du réservoir (saumure) à différentes concentrations de Na₂CO₃ (0,3% - 2,5% masse) a été effectuée à 51 °C. Les résultats sont représentés par la figure IV.34.

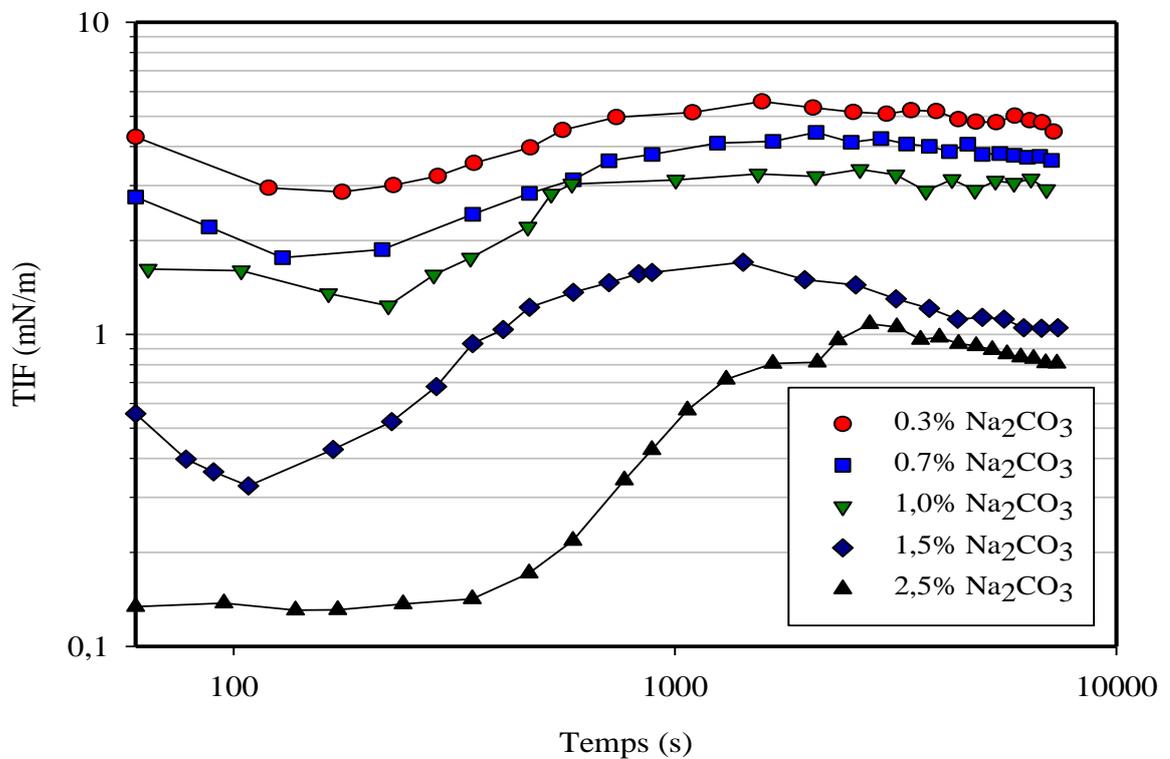


Figure IV.34. Effet de la concentration de Na₂CO₃ sur le comportement dynamique de la TIF entre l'huile et la saumure à 51°C.

On remarque une même tendance de variation de la tension interfaciale en fonction du temps pour les différentes concentrations de Na₂CO₃ qui se traduit par la diminution de la tension interfaciale avec l'apparition d'une tension interfaciale transitoire minimale (TIF_{min}), suivie d'une augmentation en fonction du temps jusqu'à atteindre un équilibre (TIF_{eq}). Les valeurs de TIF_{min} et TIF_{eq} déduites de la figure IV.34 sont regroupées dans le tableau IV.10. L'augmentation de l'alcalinité conduit à une réduction de la TIF_{min} de 2,86

mN/m à $1,4 \times 10^{-1}$ et de la TIF_{eq} de 4,78 à $8,1 \times 10^{-1}$ mN/m pour une variation de la concentration de Na_2CO_3 de 0,3 à 2,5% masse. Cette dépendance de la tension interfaciale en fonction du temps dans les systèmes alcalin/huile acide a été reportée dès les années 1920 par Atkinson et Nutting [197, 198]. Cependant, ces auteurs ne pouvaient déterminer avec exactitude la tension interfaciale transitoire minimale (TIF_{min}) à cause des limitations technique de l'époque. Plus tard, des travaux avancés ont permis une étude plus détaillée du comportement dynamique de la tension interfaciale entre les phases aqueuse alcalines et les huiles acides [57, 192, 196, 199]. Ces travaux ont attribué ce type de comportement principalement à la migration des espèces organiques ionisées ($RCOO^-$) à l'interface phase aqueuse/phase huileuse.

Tableau IV.10. Tension interfaciale transitoire minimale (TIF_{min}) et tension interfaciale à l'équilibre (TIF_{eq}) à 51°C du système Na_2CO_3 /huile/saumure pour différentes concentrations de Na_2CO_3 .

| Na_2CO_3 (% massique) | TIF_{min} (mN/m) | TIF_{eq} (mN/m) |
|-------------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | / | 6,12 |
| 0,3 | 2,86 | 4,78 |
| 0,7 | 1,76 | 3,72 |
| 1 | 1,23 | 3,05 |
| 1,5 | $3,2 \times 10^{-1}$ | 1,05 |
| 2,5 | $1,4 \times 10^{-1}$ | $8,1 \times 10^{-1}$ |

L'adsorption des agents de surfaces issues de la réaction entre l'agent alcalin et les composés acides ainsi que les esters présents dans le pétrole au niveau de l'interface eau/huile, conduit à une réduction de la tension interfaciale. Dans un premier lieu, la vitesse d'adsorption par diffusion des tensioactifs indigènes de la phase huileuse vers l'interface est supérieure à la vitesse de désorption, créant ainsi une accumulation de ces espèces à ce niveau. Rapidement une concentration maximale est atteinte à l'interface et par conséquent la tension interfaciale atteint un minimum TIF_{min} . Cette accumulation à l'interface tend à réduire le gradient de concentration entre l'interface et la phase organique et par conséquent l'adsorption des agents de surface. Le deuxième processus consiste en

une diffusion des tensioactifs indigènes de l'interface vers la phase aqueuse, ayant comme conséquence une augmentation de la TIF. L'atteinte d'un plateau d'équilibre de la TIF après un certain temps, correspond à un équilibre de transfert de masse des tensioactifs indigènes entre la phase huileuse, l'interface et la phase aqueuse.

A ce stade, il est important de rappeler que dans le cas des mesures de la tension interfaciale par le tensiomètre à goutte tournante, le rapport des volumes ($V_{\text{eau}}/V_{\text{huile}}$) entre la phase aqueuse (1ml) et la goutte d'huile (1 - 2 μ l) est relativement élevé (compris entre 500 et 1000), ce qui laisse déduire qu'une faible quantité d'agent alcalin est consommé par réaction avec les composés acides du brut, et par conséquent la valeur du pH à l'équilibre (pH_{eq}) doit être proche de la valeur initiale (pH_i). De ce fait, nous avons effectué des mesures du pH_{eq} et pH_i pour les systèmes Na_2CO_3 (0,3% masse)/huile/saumure et Na_2CO_3 (1,0% masse)/huile/saumure, pour un rapport $V_{\text{eau}}/V_{\text{huile}}$ égal à 500. Concernant le premier système (Na_2CO_3 (0,3% masse)/huile/saumure), le pH_i est de 10,52 et le pH_{eq} est égal à 10,42 ($\Delta\text{pH} = 0,10$). D'autre part, la valeur du pH_i est de 10,75 et le pH_{eq} est de 10,66 ($\Delta\text{pH} = 0,09$) pour le système Na_2CO_3 (1,0% masse)/huile/saumure. Pratiquement, une très faible variation du pH est observée dans les deux systèmes, reflétant une même quantité d'agent alcalin consommé par réaction avec le brut acide et une même quantité de tensioactifs générés *in-situ*. Ce fait laisse suggérer que la diminution de la tension interfaciale telle que illustrée dans la figure IV.34 par augmentation de la concentration de Na_2CO_3 , est probablement due à l'effet de la salinité générée par dissolution de l'agent alcalin en phase aqueuse.

Enfin, les tensions interfaciales transitoires minimales observées pour des concentrations de Na_2CO_3 variant de 0,3 à 2,5% masse se situent aux voisinages de 2,86 et 0,14 mN/m, ce qui est largement supérieur aux tensions interfaciales recommandées pour une opération de récupération assistée par voie chimique ($<10^{-2}$ mN/m). Ceci est en accord avec les faibles quantités de brut solubilisés lors des études de comportement de phase (Figure IV.12). Par conséquent, l'objectif d'atteindre des tensions interfaciales de l'ordre de 10^{-3} mN/m ne peut être atteint avec les systèmes Na_2CO_3 /huile/saumure et donc l'addition d'un surfactant synthétique s'avère nécessaire.

IV.3.3. Système Na₂CO₃/surfactant/huile/saumure

IV.3.3.1. Systèmes Na₂CO₃/surfactant non-ionique/huile/saumure

Cette étape s'articule autour de l'étude de l'effet de la concentration de Na₂CO₃ sur le comportement dynamique de la tension interfaciale des systèmes Na₂CO₃/surfactant non-ionique/huile/saumure. Le principal objectif est d'atteindre des tensions interfaciales inférieures à 10⁻² mN/m. La figure IV.35 représente le comportement dynamique de la tension interfaciale entre l'huile et l'eau saumâtre en présence du surfactant non-ionique polyéthoxylés C₁₇EO₁₃ (0,1% masse) à différentes concentrations de Na₂CO₃.

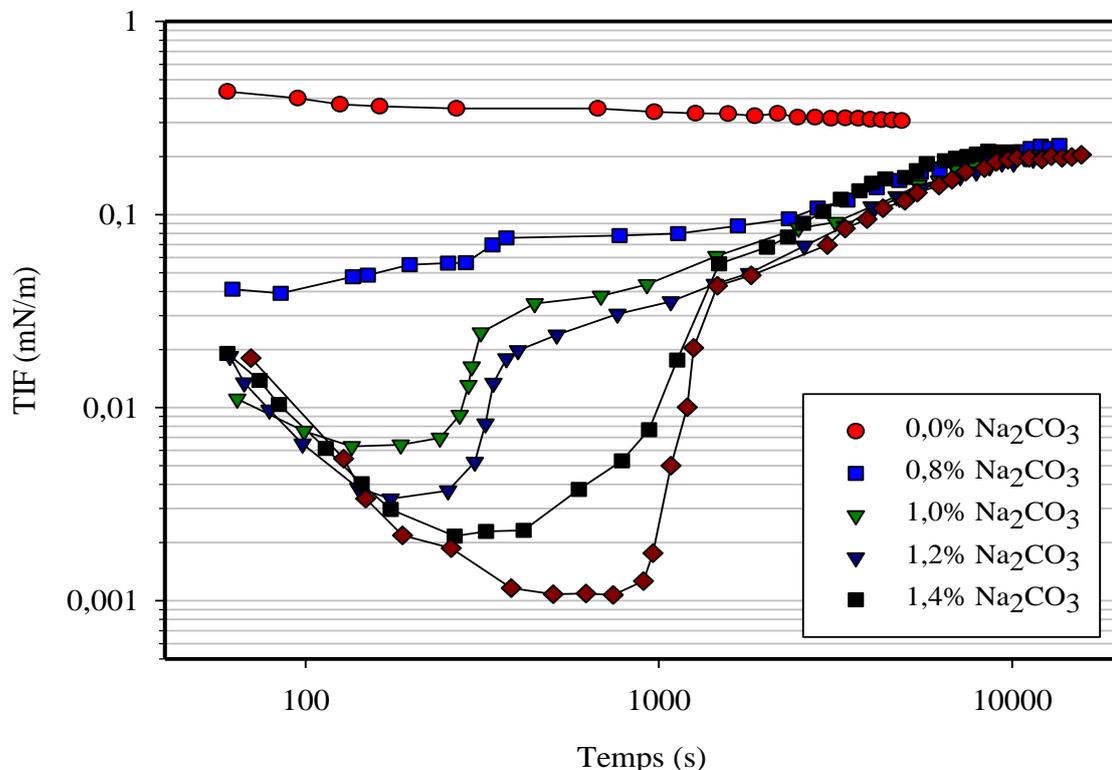


Figure IV.35. Effet de la concentration de Na₂CO₃ sur le comportement dynamique de la TIF du système Na₂CO₃/C₁₇EO₁₃(0,1% masse)/huile/saumure à 51°C.

En absence d'agent alcalin, la tension interfaciale diminue de manière monotone en fonction du temps d'une valeur initiale de $4,5 \times 10^{-1}$ pour atteindre un équilibre aux environs de $3,1 \times 10^{-1}$ mN/m, indiquant l'absence d'une transition de la tension interfaciale vers un minimum (TIF_{min}). Ceci reflète clairement l'inaptitude du tensioactif C₁₇OE₁₃ à réduire la TIF en dessous de 10⁻² mN/m. Par l'ajout de 0,8% masse de Na₂CO₃, la tendance de la courbe de la TIF en fonction du temps change avec une réduction

significative de la tension interfaciale d'une valeur initiale d'environ $3,2 \times 10^{-1}$ mN/m à une valeur minimale de $4,2 \times 10^{-2}$ mN/m, suivie d'une augmentation pour enfin atteindre une valeur d'équilibre de $2,3 \times 10^{-1}$ mN/m. Cette observation d'une tension interfaciale transitoire minimale (TIF_{min}) est de plus en plus évidente avec l'augmentation de la concentration de Na_2CO_3 (1,0 - 1,8% masse).

D'après la figure IV.35, on remarque une nette diminution de la TIF vers de très faibles valeurs comprises entre $1,1 \times 10^{-3}$ et $6,3 \times 10^{-3}$ mN/m, suivie d'une augmentation convergeant vers des valeurs similaires de $2,2 \times 10^{-1}$ mN/m à l'équilibre (Tableau IV.11). Ces résultats reflètent clairement un effet synergétique important entre le surfactant $C_{17}EO_{13}$ et les carboxyliques ($RCOO^-$) issus de la réaction de saponification dans la réduction de la tension interfaciale de manière plus effective que le tensioactif synthétique à lui seul. Par conséquent, l'agent alcalin joue un rôle primordial dans ce procédé. Une appréciation visuelle de la transition minimale de la tension interfaciale est possible grâce une acquisition de l'image de la goutte d'huile par la technique de la goutte tournante. La Figure IV.36 illustre la variation de la forme de la goutte d'huile en fonction du temps. On peut remarquer deux phases distinctes, une première phase correspondant à une élongation de la goutte d'huile de (1) à (2) qui se traduit par une diminution de la tension interfaciale suivie d'une deuxième phase de rétraction de (2) à (5) qui correspond à une augmentation de la TIF. L'état d'une élongation maximale de la goutte d'huile (2) correspond à la tension interfaciale transitoire minimale (TIF_{min}).

Tableau IV.11. Tension interfaciale transitoire minimale (TIF_{min}), à l'équilibre (TIF_{eq}) et temps du régime transitoire τ (autour de 10^{-3} mN/m) à différente concentration de Na_2CO_3 pour le système $Na_2CO_3/C_{17}EO_{13}$ (0,1% masse)/huile/saumure à 51 °C.

| Na_2CO_3 (% masse) | TIF_{min} (mN/m) | TIF_{eq} (mN/m) | τ (sec) |
|----------------------|----------------------|----------------------|--------------|
| 0 | / | $3,1 \times 10^{-1}$ | / |
| 0,8 | $3,9 \times 10^{-2}$ | $2,3 \times 10^{-1}$ | / |
| 1 | $6,3 \times 10^{-3}$ | $2,0 \times 10^{-1}$ | 109 |
| 1,2 | $3,4 \times 10^{-3}$ | $2,1 \times 10^{-1}$ | 261 |
| 1,4 | $1,9 \times 10^{-3}$ | $2,2 \times 10^{-1}$ | 854 |
| 1,8 | $1,1 \times 10^{-3}$ | $2,1 \times 10^{-1}$ | 1075 |

Enfin, on peut aussi observer que le temps (τ) durant lequel la tension interfaciale transite par des valeurs de l'ordre de $\sim 10^{-3}$ mNm⁻¹ augmente avec l'augmentation de la concentration de Na₂CO₃. Ceci est d'une importance considérable dans la récupération assistée par voie chimique.

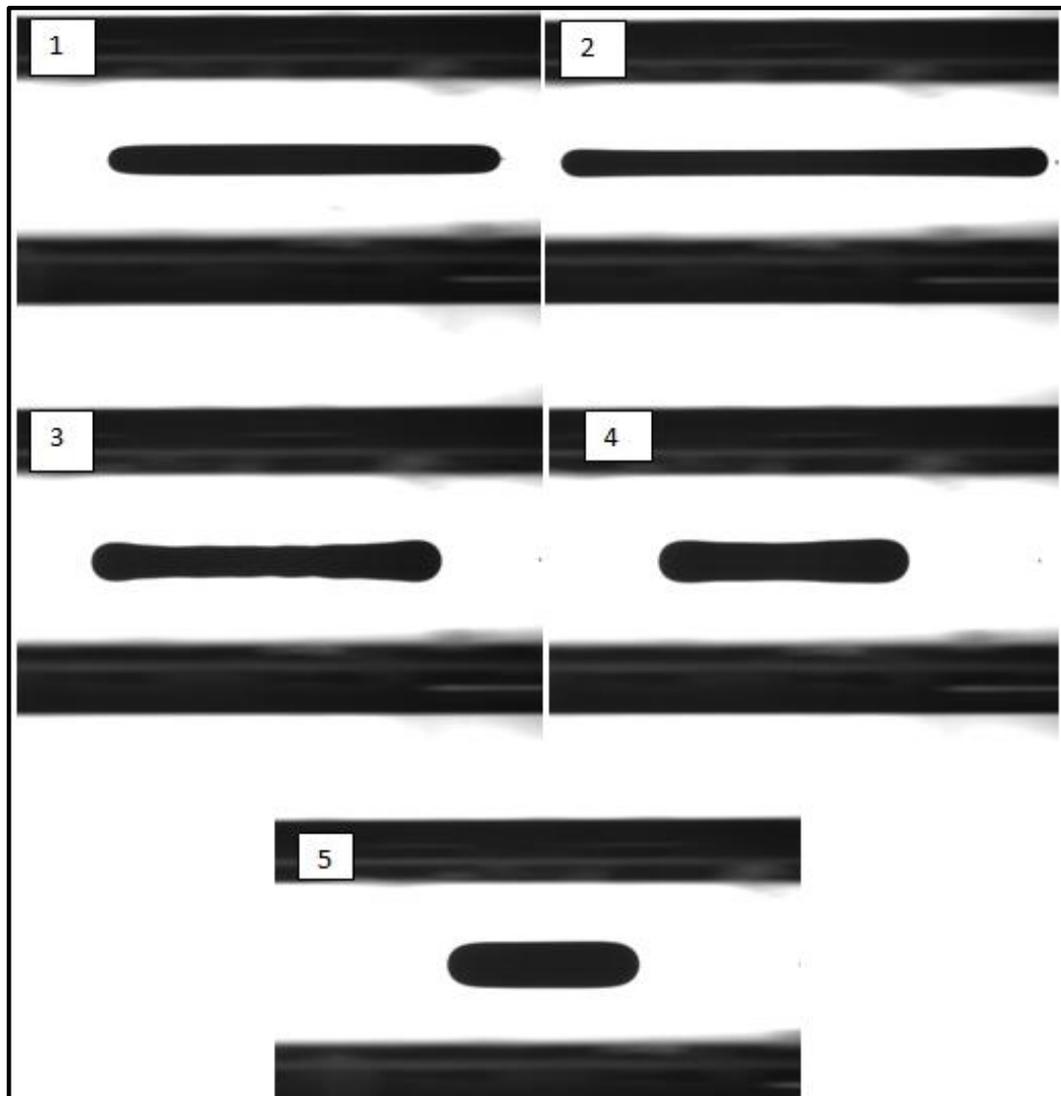


Figure IV.36. Evolution de la forme d'une goutte d'huile en fonction du temps lors d'une mesure de la TIF pour le système Na₂CO₃/C₁₇OE₁₃ (0,1% mass)/huile/saumure à 51 °C: élongation (1-2) suivie d'une rétraction (2-5).

D'autre part, l'effet de la concentration du surfactant sur le comportement dynamique de la tension interfaciale entre la phase aqueuse et l'huile a été étudié. Les figures IV.37- IV.39 représentent respectivement l'effet de la concentration du surfactant C₁₇EO₁₃ sur la variation de la tension interfaciale en fonction du temps respectivement en absence et en présence de 1,0 et 1,8% (mass) de Na₂CO₃. On remarque quasiment la même

tendance de variation de la tension interfaciale pour des concentrations de 0,1% et 0,5% masse de $C_{17}EO_{13}$ en absence de Na_2CO_3 avec une diminution progressive de la TIF en fonction du temps d'une valeur initiale de $4,2 \times 10^{-1}$ mN/m pour atteindre une valeur d'équilibre aux alentours de $3,0 \times 10^{-1}$ mN/m (figure IV.37). Cependant une légère transition de la TIF vers un minimum de $1,9 \times 10^{-1}$ mN/m suivie d'une augmentation vers une valeur de $3,7 \times 10^{-3}$ mN/m est observée pour une concentration de 0,05% masse de $C_{17}EO_{13}$. Les valeurs de TIF_{min} et TIF_{eq} sont regroupées dans le tableau IV.12.

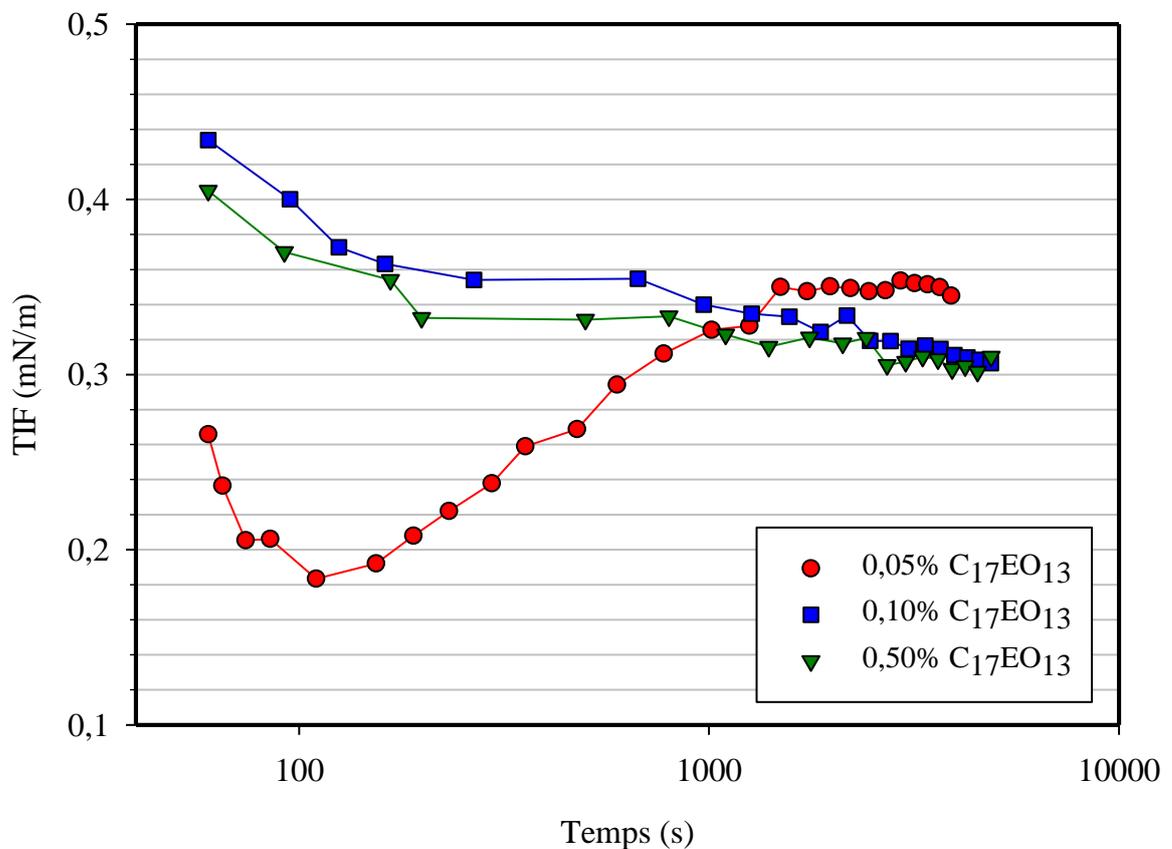


Figure IV.37. Effet de la concentration de $C_{17}EO_{13}$ sur le comportement dynamique de la TIF entre l'eau saumâtre et l'huile à $51^{\circ}C$ en absence de Na_2CO_3 .

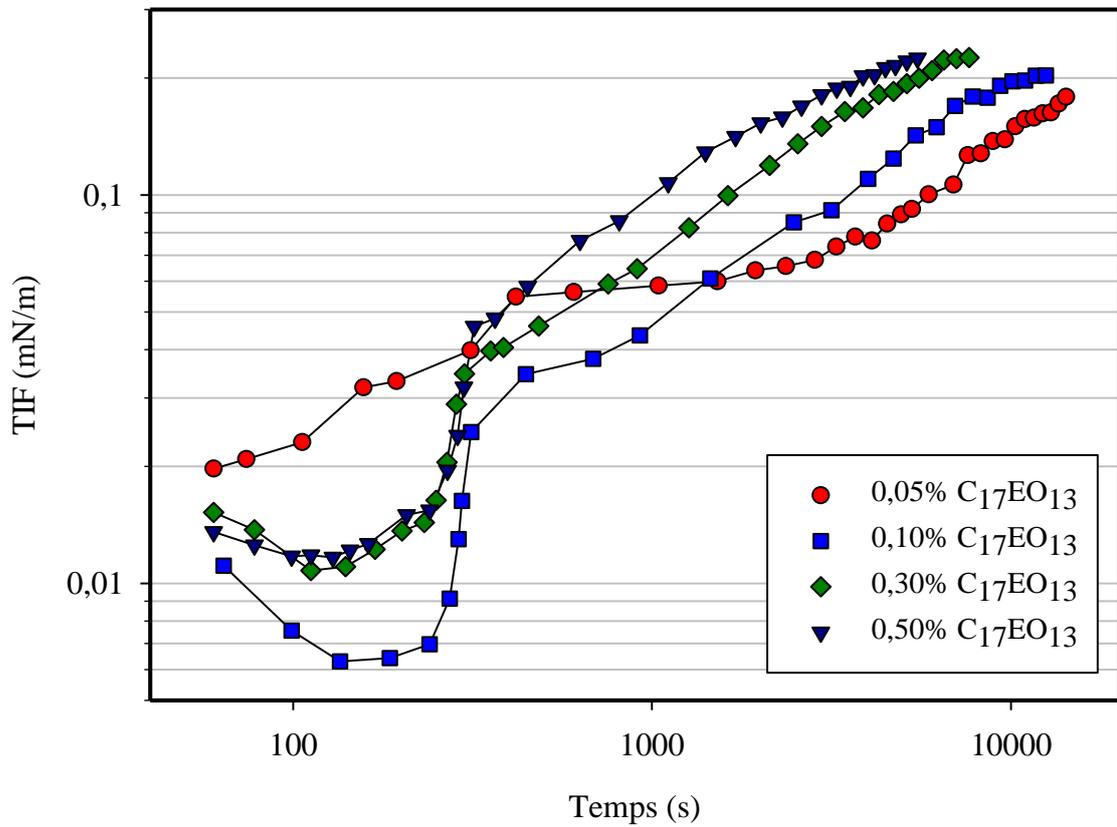


Figure IV.38. Effet de la concentration de $C_{17}EO_{13}$ sur le comportement dynamique de la TIF entre l'eau saumâtre et l'huile en présence de Na_2CO_3 (1,0% masse) à $51^\circ C$.

Tableau IV.12. Tension interfaciale transitoires minimale (TIF_{min}) et tension interfaciales à l'équilibre (TIF_{eq}) et temps de transition (τ) à différentes concentration de $C_{17}EO_{13}$ en présence de 1,0 et 1,8% masse de Na_2CO_3

| Na_2CO_3 (1,0% masse) | | | |
|---------------------------|----------------------|----------------------|--------------|
| $C_{17}EO_{13}$ (% masse) | TIF_{min} (mN/m) | TIF_{eq} (mN/m) | τ (sec) |
| 0,05 | $2,0 \times 10^{-2}$ | $1,9 \times 10^{-1}$ | / |
| 0,1 | $6,3 \times 10^{-3}$ | $2,1 \times 10^{-1}$ | 109 |
| 0,3 | $1,1 \times 10^{-2}$ | $2,1 \times 10^{-1}$ | / |
| 0,5 | $1,1 \times 10^{-2}$ | $2,1 \times 10^{-1}$ | / |
| Na_2CO_3 (1,8% masse) | | | |
| $C_{17}EO_{13}$ (% masse) | TIF_{min} (mN/m) | TIF_{eq} (mN/m) | τ (sec) |
| 0,05 | $1,1 \times 10^{-3}$ | $1,3 \times 10^{-1}$ | 1005 |
| 0,1 | $1,1 \times 10^{-3}$ | $2,1 \times 10^{-1}$ | 1075 |
| 0,3 | $1,1 \times 10^{-3}$ | $2,1 \times 10^{-1}$ | 432 |
| 0,5 | $2,4 \times 10^{-3}$ | $2,1 \times 10^{-1}$ | 355 |

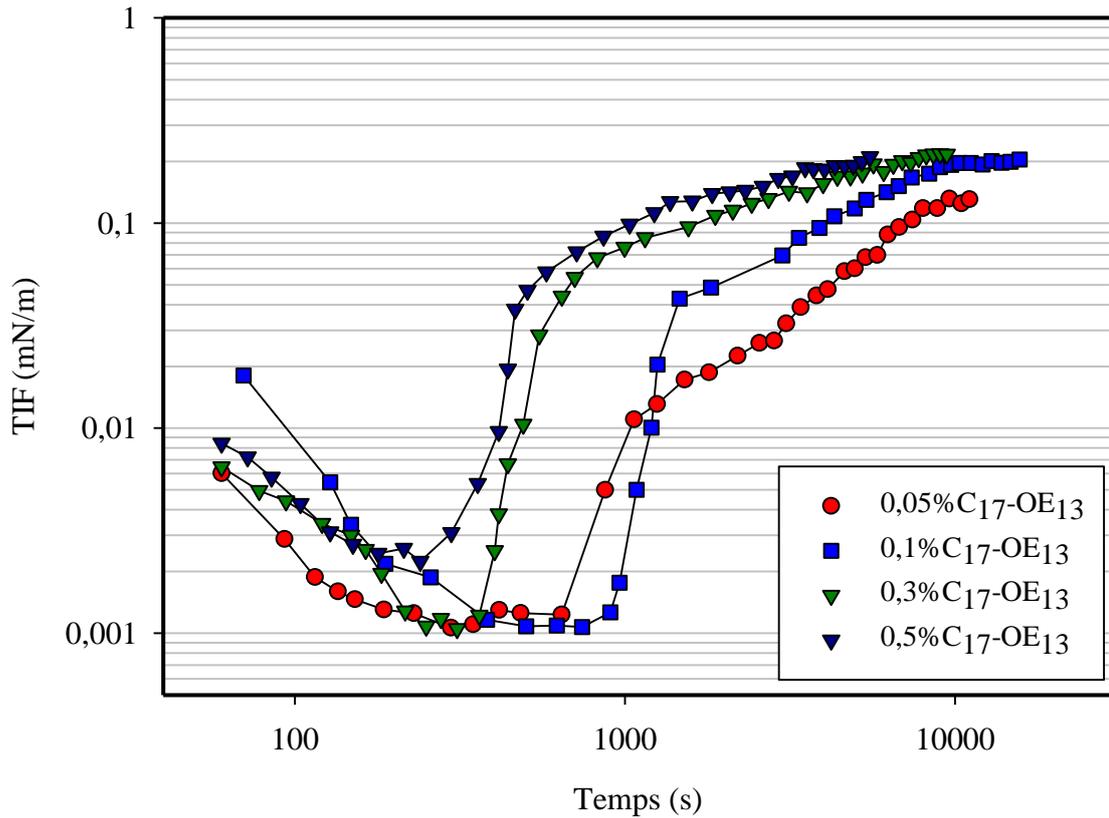


Figure IV.39. Effet de la concentration de $C_{17}EO_{13}$ sur le comportement dynamique de la TIF entre l'eau saumâtre et l'huile en présence de Na_2CO_3 (1,8% mass) à $51^\circ C$.

Les figures IV.38 et IV.39, mettent en évidence l'existence d'un rapport de concentration optimale entre le surfactant synthétique $C_{17}EO_{13}$ et les tensioactifs indigènes produits *in-situ*. En effet, pour une concentration de 1,0% masse de Na_2CO_3 , la TIF transitoire minimale est uniquement observée à une concentration de 0,1% masse du surfactant $C_{17}EO_{13}$ ($TIF_{min} = 6,3 \times 10^{-3}$ mN/m) alors qu'à 1,8% masse de Na_2CO_3 , les valeurs de la TIF transitoires minimales sont observées dans un intervalle de concentrations de [0,05-0,5% masse]. Cependant, dans tous les cas, la tension interfaciale à l'équilibre semble converger vers une même valeur de $\sim 2,1 \times 10^{-1}$ mN/m (tableau IV.12). Ceci montre clairement que la tension interfaciale à l'équilibre (TIF_{eq}) est pratiquement indépendante de la concentration de Na_2CO_3 .

Ce comportement de la tension interfaciale en fonction du temps lors de la combinaison d'agent alcalin et de surfactant synthétique tel que démontré dans les figures IV.38 et IV.39 est généralement attribué à une rapide diffusion simultanés des deux types de surfactants (synthétique et produit *in-situ*) vers l'interface eau-huile. Les surfactants synthétique présents initialement dans la phase aqueuse diffusent vers l'interface par un

gradient de concentration tandis que les tensioactifs formés *in-situ* diffusent de la phase huileuse vers l'interface formant ainsi une couche mixte de surfactants responsable d'une très faible tension interfaciale transitoire minimale (TIF_{min}). Il est admis que cette TIF transitoire se produit lorsque les agents de surface incluant les tensioactifs synthétiques et indigènes atteignent une concentration et un rapport optimum [195, 200]. D'autre part, on remarque que les valeurs de la TIF_{min} diminuent de $6,3 \times 10^{-3}$ à $1,1 \times 10^{-3}$ mN/m avec l'augmentation de la concentration de Na_2CO_3 de 1,0 à 1,8% masse (tableau IV.12). Cette corrélation entre la TIF_{min} et la concentration de l'agent alcalin peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la concentration de Na_2CO_3 résulte en une plus grande production de tensioactifs *in-situ*, ce qui se traduit par une plus grande adsorption des agents de surface à l'interface eau-huile menant à une réduction plus significative de la tension interfaciale.

Notons aussi que la TIF_{min} est dépendante de la concentration du surfactant synthétique (tableau IV.12) tandis que la TIF_{eq} est indépendante de la concentration de l'agent alcalin, tel que le démontre la convergence des valeurs de la TIF à l'équilibre vers une valeur quasi identique de $2,2 \times 10^{-1}$ mN/m. Il est aussi intéressant de noter que la TIF à l'équilibre est relativement très proche de la valeur observée pour le système $C_{17}EO_{13}$ /huile/saumure en l'absence de Na_2CO_3 . Cette observation intéressante est probablement due à une diffusion sélective du tensioactif produit *in-situ* de l'interface eau/huile vers la phase aqueuse et/ou la phase organique. En d'autres termes, la formation d'une couche mixte de tensioactifs carboxyliques ($RCOO^-$) et du tensioactif $C_{17}EO_{13}$ est très efficace pour la réduction de la TIF à des valeurs très faibles de l'ordre de 10^{-3} mN/m, mais moins efficace à une résistance de transferts de masse des tensioactifs indigènes de l'interface vers la phase aqueuse.

Il est aussi intéressant de noter que le temps durant lequel la valeur de la TIF transite vers un minimum de l'ordre de 10^{-3} mN/m est d'autant plus grand lorsque la concentration du Na_2CO_3 augmente (tableau IV.12). D'un autre côté, on remarque aussi que ce temps est dépendant du rapport de concentration surfactants (synthétique)/surfactant (carboxylique). Cette même observation a été reportée par Touhami et Al. [201] en étudiant la dynamique de la tension interfaciale des systèmes alcalin/surfactant/huiles/saumure. Zhang et Al. [202] ont attribué ce phénomène à l'influence de l'augmentation de la concentration du Na_2CO_3 sur la vitesse de diffusion des tensioactifs générés *in-situ*. L'augmentation de la concentration de carbonate de sodium contribue à l'augmentation des ions Na^+ générant

une plus grande force ionique qui réduit la vitesse de diffusion des surfactants indigènes de l'interface eau-huile vers la phase aqueuse. Une diffusion plus lente des surfactant se traduit par un temps de séjour plus élevé du surfactant naphthénique (*in-situ*) dans la couche interfaciale mixte (tensioactif synthétique et tensioactifs produit *in-situ*). En effet, ceci est justifié par les résultats présentés dans le tableau IV.12, où on remarque que le temps nécessaire pour atteindre TIF_{min} est d'autant plus grand quand la concentration du Na_2CO_3 est plus grande, confirmant le fait que la diffusion des tensioactifs indigènes de l'interface est limitée par la force ionique [202]. Cependant le temps nécessaire pour atteindre une valeur d'équilibre de la TIF est indépendant de la concentration de Na_2CO_3 ainsi que du rapport de concentration surfactant (synthétique)/surfactant (*in-situ*).

L'effet de la structure moléculaire du tensioactif peut aussi influencer le comportement dynamique de la TIF dans les systèmes alcalin/surfactant/huile/saumure. Pour cela nous avons pris en considération les systèmes $Na_2CO_3(Na_5P_3O_{10})/C_{17}EO_{13}(0,1\%$ masse)/huile/saumure et $Na_2CO_3(Na_5P_3O_{10})/C_{13}EO_x(0,1\%$ masse)/huile/saumure . La figure IV.40 représente une étude comparative de l'effet du degré d'éthoxylation (groupe hydrophile) ainsi que de la chaîne alkyle (groupement hydrophobe) sur la variation de la TIF en fonction du temps avec une concentration de Na_2CO_3 fixée à 1,0% (mass). Les valeurs des tensions interfaciales transitoires minimales (TIF_{min}) et à l'équilibre (TIF_{eq}) sont regroupés dans le tableau IV.13. On remarque clairement que pour les systèmes alcalin/ $C_{13}EO_x$ /huile/saumure, les valeurs de la tension interfaciale transitoire minimale (TIF_{min}) augmentent avec l'augmentation du degré d'éthoxylation. En effet ces valeurs sont de $9,1 \times 10^{-3}$, $2,1 \times 10^{-2}$, et $3,2 \times 10^{-2}$ mN/m, respectivement pour les surfactants $C_{13}EO_{10}$, $C_{13}EO_{13}$ et $C_{13}EO_{18}$.

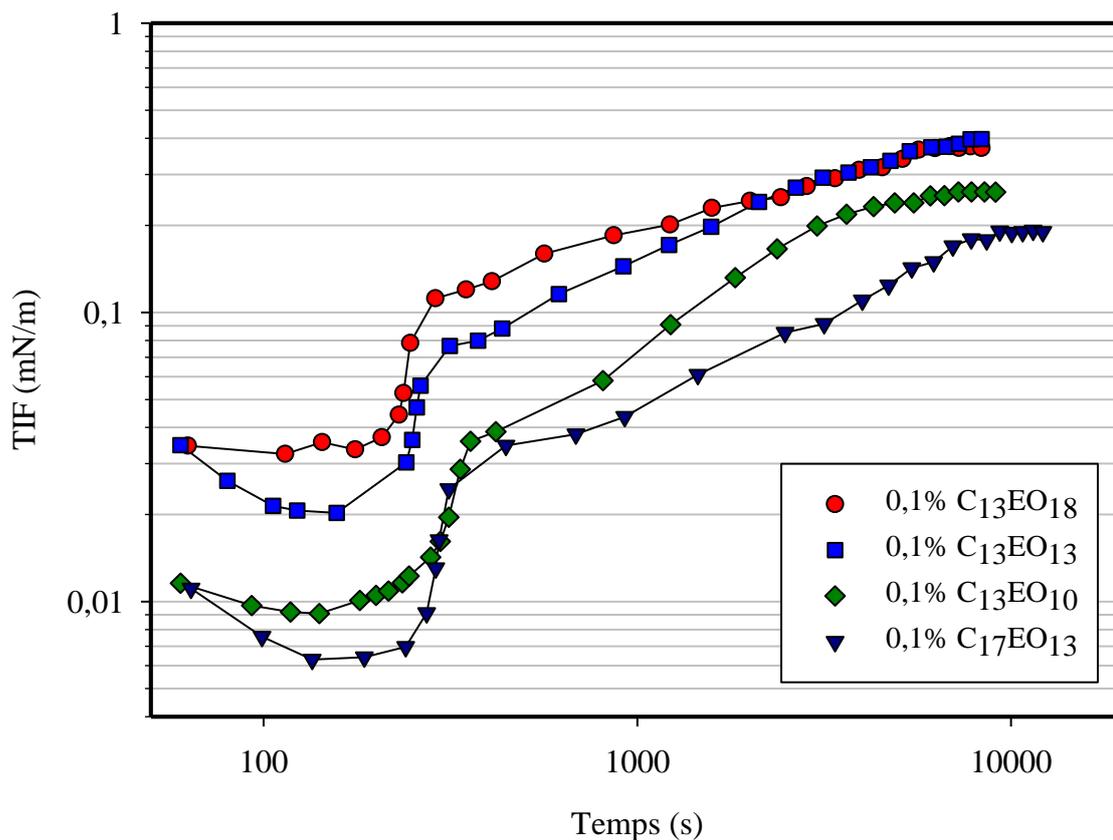


Figure IV.40. Effet du degré d'éthoxylation des surfactants non-ioniques sur la variation de la TIF en fonction du temps à 1,0% masse de Na_2CO_3 et 51°C .

Tableau IV.13. Transition minimale de la tension interfaciale (TIF_{\min}) et tension interfaciale à l'équilibre (TIF_{eq}) des surfactants $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ et C_{13}EO_x (0,1% masse) en présence de 1,0% masse en Na_2CO_3 et 51°C .

| Tensioactifs | HLB | TIF_{\min} (mN/m) | TIF_{eq} (mN/m) |
|---------------------------------|-----|----------------------------|---------------------------------|
| $i\text{C}_{13}\text{-OE}_{18}$ | 17 | $3,2 \times 10^{-2}$ | $3,7 \times 10^{-1}$ |
| $i\text{C}_{13}\text{-OE}_{13}$ | 15 | $2,1 \times 10^{-2}$ | $3,7 \times 10^{-1}$ |
| $i\text{C}_{13}\text{-OE}_{10}$ | 14 | $9,1 \times 10^{-3}$ | $2,7 \times 10^{-3}$ |
| $i\text{C}_{17}\text{-OE}_{13}$ | 14 | $6,3 \times 10^{-3}$ | $2,1 \times 10^{-3}$ |

Cette variation proportionnelle entre le degré d'éthoxylation et la tension interfaciale est due à la relation entre le degré d'éthoxylation et la solubilité du surfactant en phase aqueuse, autrement dit les surfactant ayant le plus faible HLB diffusent

préférentiellement vers l'interface eau/huile. Cette suggestion est démontrée en combinant les deux valeurs de la TIF_{\min} avec les températures du point de trouble des trois surfactants ($C_{13}EO_{18}$, $C_{13}EO_{13}$ et $C_{13}EO_{10}$) dans la figure IV.41, ou on remarque quasiment la même tendance de variation de la TIF_{\min} et du point de trouble en fonction du degré d'éthoxylation des surfactants non-ioniques. D'autre part, on note aussi que les valeurs de la tension interfaciale à l'équilibre sont quasiment identiques pour les deux surfactants $C_{13}EO_{18}$ et $C_{13}EO_{13}$ ($3,7 \times 10^{-1}$ mN/m), tandis que le surfactant $C_{13}EO_{10}$ démontre une valeur de TIF_{eq} légèrement plus faible ($2,7 \times 10^{-1}$ mN/m).

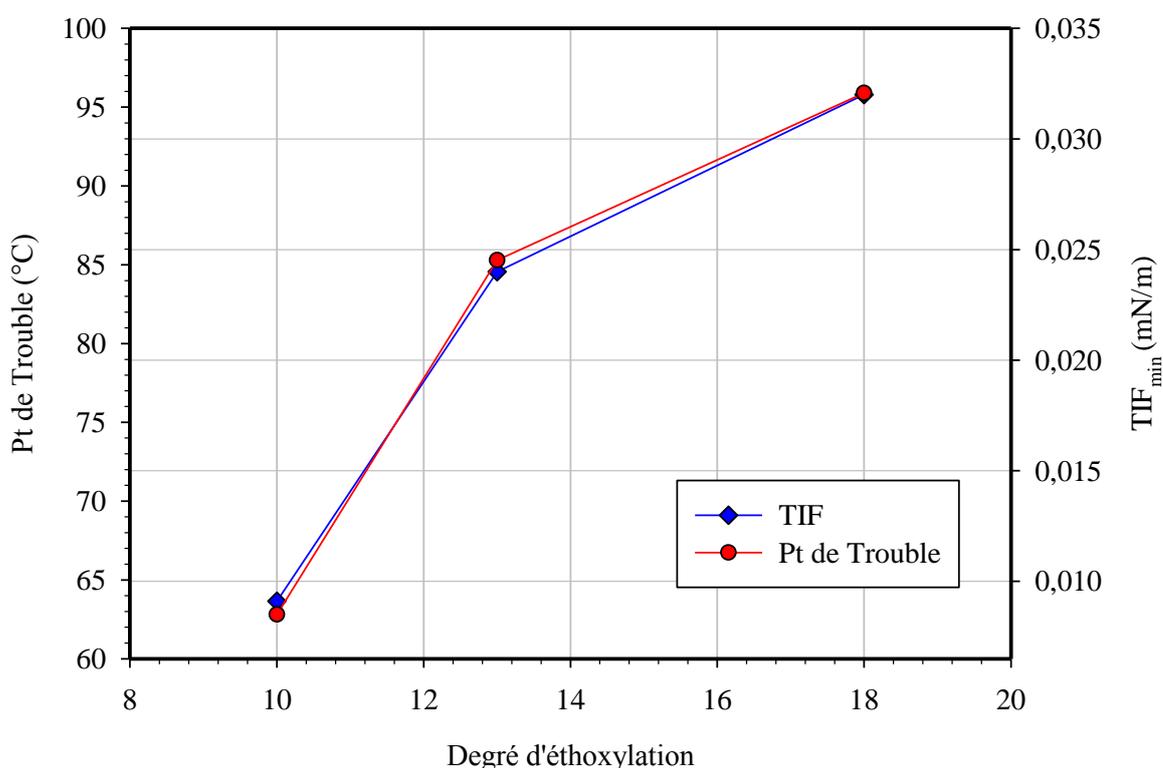


Figure IV.41. Mise en évidence d'une variation similaire du point de trouble et de la TIF_{\min} en fonction du degré d'éthoxylation des surfactants non-ioniques.

Bien que les deux surfactants $C_{17}EO_{13}$ et $C_{13}EO_{10}$ possèdent des HLB identiques de 14, le surfactant $C_{17}EO_{13}$ démontre des valeurs de TIF_{\min} et TIF_{eq} relativement faibles par rapport au surfactant $C_{13}EO_{10}$, par conséquent la longueur de la chaîne alkyle joue aussi un rôle déterminant dans les interactions surfactant-huile favorable à une réduction plus conséquente de la tension interfaciale.

En général, l'effet du surfactant synthétique sur le comportement de la tension interfaciale d'un système constitué de brut acide et d'un agent alcalin est associé aux

propriétés physico-chimiques du système alcalin/surfactant/huile/saumure et/ou alcalin/surfactant/polymère/huile, telles que la nature et la composition de l'huile, le type et la concentration du surfactant synthétique ainsi que le type et la nature de l'agent alcalin ainsi que la concentration et la nature du polymère. Cependant, indépendamment des propriétés physico-chimiques du système, les interactions intramoléculaires et intermoléculaires attractives entre les surfactants anioniques carboxyliques produits *in-situ* et le surfactant synthétique qui forment une couche mixte de tensioactifs à l'interface eau-huile contribuent de manière significative à un synergisme conduisant à une réduction de la TIF de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-3} mN/m (figure IV.42). Les interactions surfactant anionique-surfactant nonionique conduisant à la formation de micelles hybrides en phase aqueuse a fait l'objet d'études approfondie en termes de paramètre d'interaction β^M [203, 204, 205, 206, 207]. Une valeur négative de β^M signifie que les interactions répulsives entre les deux surfactants dans les micelles mixtes sont plus faibles que les interactions répulsives entre les surfactants individuels de même type. A l'échelle moléculaire, ces interactions entre deux types de surfactants qui se produisent au niveau d'une micelle mixte sont semblables à celles d'une couche mixte de surfactant (synthétique)-surfactant (*in-situ*) au niveau de l'interface eau-huile. Par conséquent, le synergisme conduisant à une réduction remarquable de la TIF dans le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ /huile/saumure, peut-être attribué par extension au fait que les interactions répulsives entre les surfactants anioniques carboxyliques (*in-situ*) et le surfactant nonionique $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ sont nettement plus faibles que celles entre les surfactants individuels dans les systèmes $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ /huile/saumure en absence d'agent alcalin ou Na_2CO_3 /huile/saumure en absence de $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$. Dans un système Na_2CO_3 /huile/saumure, les interactions auto-répulsives sont importantes entre les groupements carboxyliques des surfactants générés *in-situ*, alors que dans un système $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ /huile/saumure les interactions stériques auto-répulsives sont plus faibles entre les groupements d'oxyde d'éthylène (EO). D'un autre côté, l'ajout d'un surfactant non-ionique polyéthoxylé au système Na_2CO_3 /huile/saumure permet de réduire les répulsions électrostatiques entre les groupements polaires COO^- par la formation d'une couche mixte $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}\text{-RCOO}^-$ au niveau de l'interface eau-huile, impliquant une réduction significative de la TIF tel que illustré par la figure IV.42. Ceci, est dû au fait qu'au niveau de la monocouche interfaciale mixte, le groupement carboxylique hydrophile des naphthéniques est probablement situé à l'interface eau-huile entourée des molécules d'eau. D'un autre côté, le groupement polyéthoxylé constituant la partie hydrophile du $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ s'étend dans la phase aqueuse en adoptant une conformation de repliement, entourant par la même

occasion le groupement COO^- . Par conséquent une certaine protection des groupements carboxyliques se produit conduisant à une diminution des répulsions électrostatiques entre celles-ci, ce type de phénomène est connu sous le nom de l'effet écran.

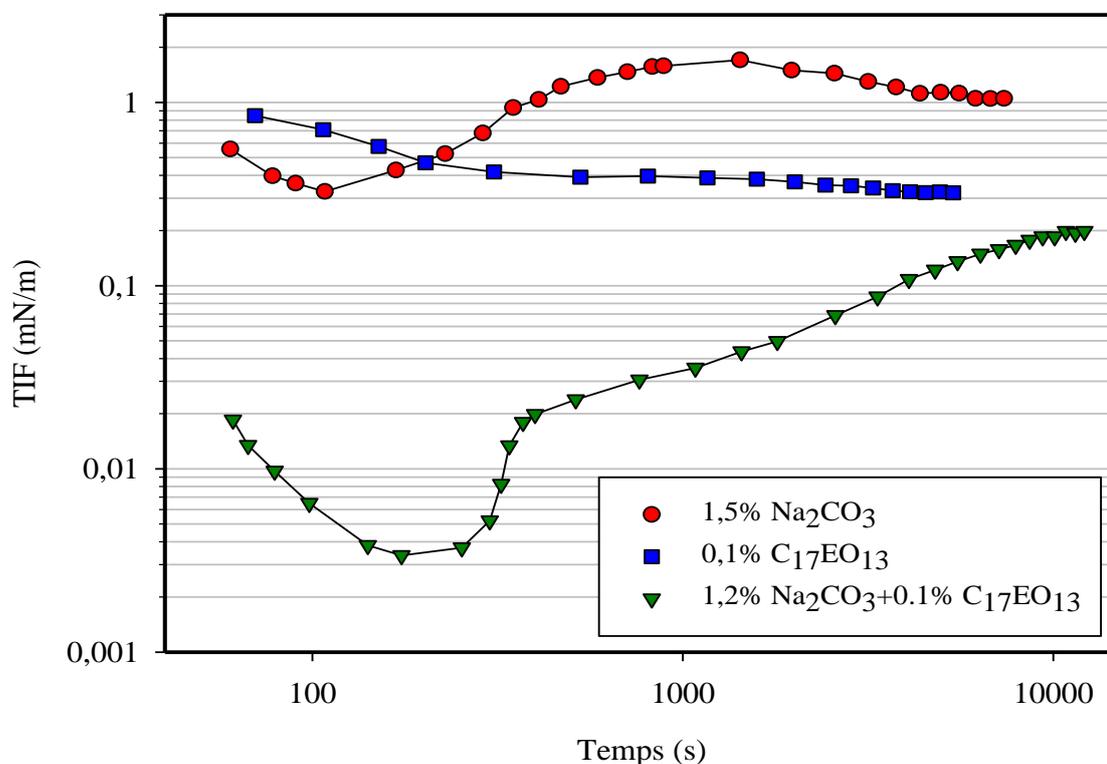


Figure IV.42. Evidence d'un synergisme par la formation d'une couche mixte $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}/\text{RCOO}^-$ à l'interface huile/saumure résultant en une réduction de la tension interfaciale transitoire minimale de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-3} mN/m.

D'autre part, le rapprochement des deux groupements carboxyliques et éthylène, conduit à des interactions attractives ion-dipôle entre le groupement fonctionnel COO^- et le dipôle $\text{O} \rightarrow \text{CH}_2$, une schématisation de ces types d'interaction est présentée un peu plus loin dans la figure IV.50. Par conséquent, il est raisonnable de confirmer que ces interactions intermoléculaires attractives entre les deux surfactants, contribuent au synergisme observé dans le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}/\text{huile}/\text{saumure}$ (figure IV.42). Ces types d'interactions surfactant-surfactant, ont été récemment reportés par Aoudia et al. [203, 204] dans le cas des formations de micelles mixte anionique-nonioniques en phase aqueuse.

IV.3.3.2. Les Systèmes Na_2CO_3 /surfactant non-ionique/polymère/huile/ saumure

Pour compléter notre étude sur le comportement dynamique de la tension interfaciale des systèmes Na_2CO_3 /surfactant non-ionique/polymère/huile/saumure, un intérêt particulier a été accordé au surfactant $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ qui a démontré une meilleure efficacité en termes de synergisme surfactant (synthétique)-surfactant (*in-situ*) ainsi qu'au polymère polyacrylamide partiellement hydrolysé (PAPH).

Les figures (IV.43) et (IV.44) représentent respectivement la variation de la tension interfaciale en fonction du temps à différentes concentrations de Na_2CO_3 (0,8-1,8% masse) pour les systèmes $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (0,1% masse)/PAPH(0,1% masse)/huile/saumure et $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{iC}_{17}\text{OE}_{13}$ (0,1% masse)/PAPH(0,2% masse)/ huile/ saumure.

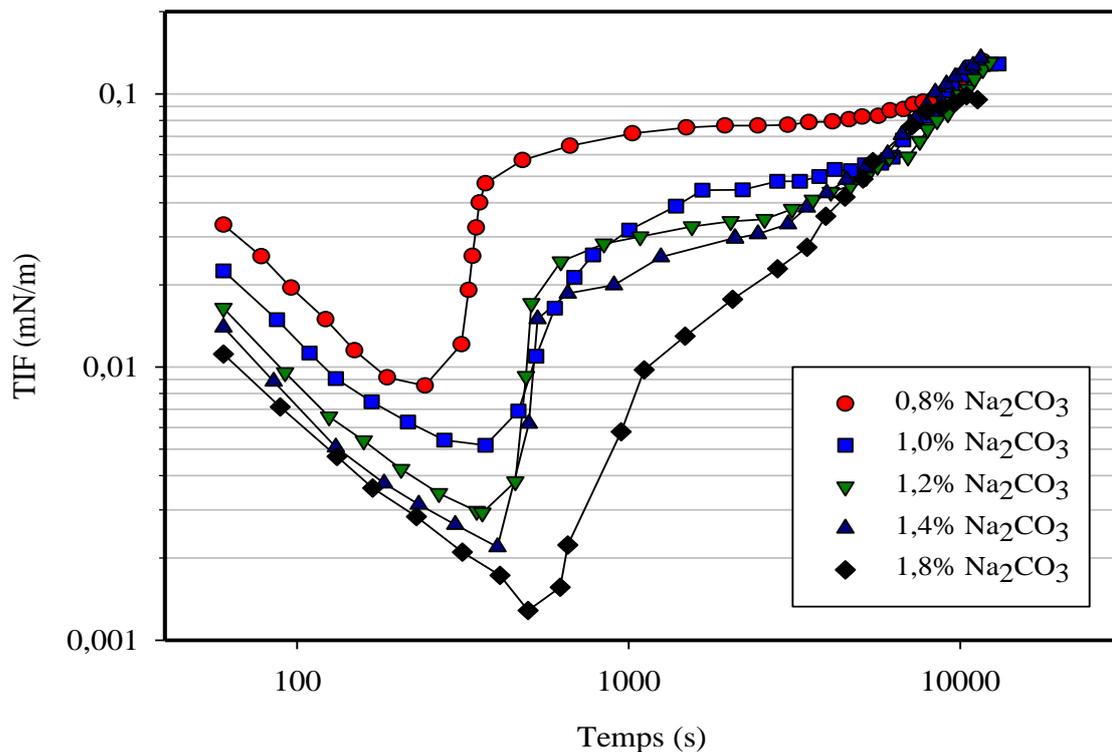


Figure IV.43. Effet de la concentration de Na_2CO_3 sur le comportement dynamique de la tension interfaciale pour le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (0,1% masse)/PAPH(0,1% masse)/huile /saumure à 51 °C.

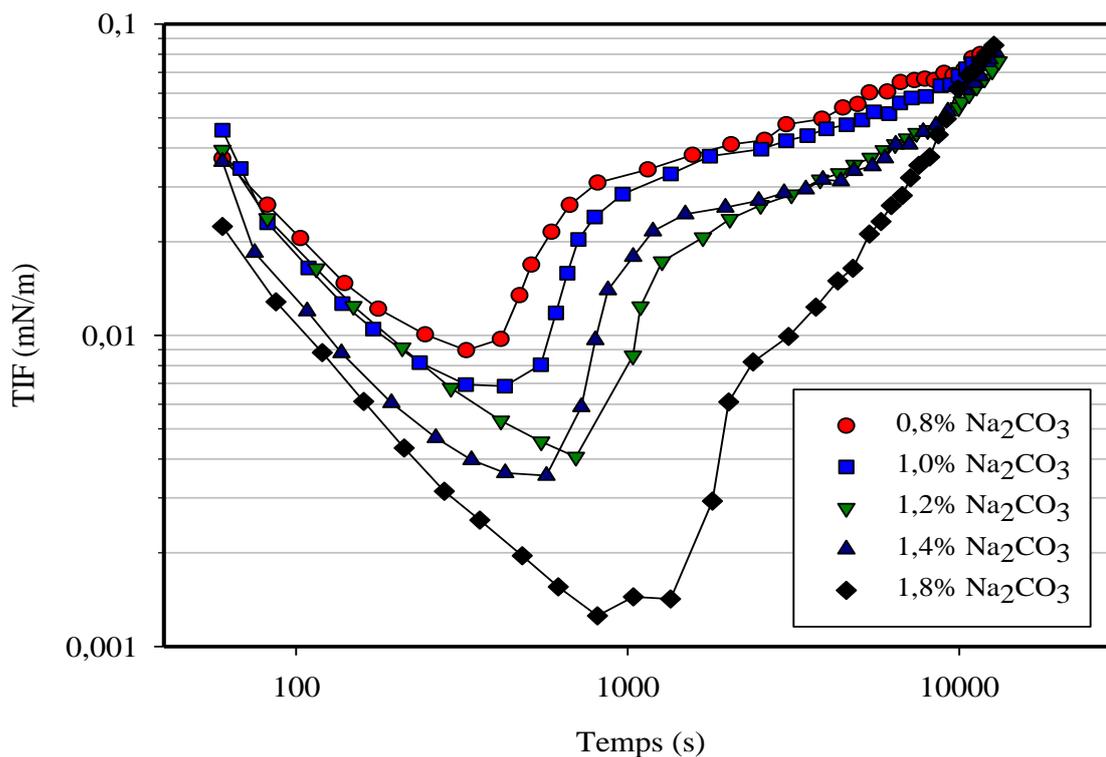


Figure IV.44. Effet de la concentration de Na_2CO_3 sur le comportement dynamique de la tension interfaciale pour le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (0,1% masse)/PAPH(0,1% masse)/huile /saumure à 51 °C.

On remarque quasiment la même tendance de la variation de la TIF en fonction du temps que celle observée dans le système Na_2CO_3 (0,8-1,8% masse)/ $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (0,1% masse)/huile/saumure en absence de polymère, ou la TIF diminue d'une valeur initiale pour atteindre une valeur transitoire minimale (TIF_{\min}), suivie d'une augmentation pour atteindre une valeur d'équilibre (TIF_{eq}). Les valeurs des TIF_{\min} , TIF_{eq} sont regroupées dans le tableau IV.14. Pour une concentration de 0,8% masse de Na_2CO_3 , on remarque que le polymère PAPH contribue à une diminution des valeurs de la TIF_{\min} d'une valeur de $3,9 \times 10^{-2}$ en absence de polymère à $8,6 \times 10^{-3}$ et $9,0 \times 10^{-3}$ mN/m respectivement pour des concentrations de 0,1 et 0,2% masse de PAPH. En revanche, au-delà de 0,8% masse de Na_2CO_3 , les valeurs de la TIF_{\min} demeurent identiques en absence ou en présence de 0,1 ou de 0,2% masse de PAPH. D'autre part, d'après le tableau IV.14, on remarque une baisse des valeurs de la tension interfaciale à l'équilibre (TIF_{equ}) en fonction de la concentration du polymère, en effet ces valeurs passent de l'ordre de $2,1 \times 10^{-1}$ mN/m en absence de PAPH à $1,1 \times 10^{-1}$ mN/m (0,1% masse de PHPA) et $7,9 \times 10^{-2}$ mN/m (0,2% masse de PHPA).

Tableau IV.14. Valeurs de TIF_{min} , TIF_{eq} et τ à différentes concentration de Na_2CO_3 pour le système $Na_2CO_3/C_{17}EO_{13}(0,1\%$ masse)/huile/saumure, $Na_2CO_3/C_{17}EO_{13}(0,1\%$ masse)/PAPH(0,1% masse)/huile/saumure et $Na_2CO_3/C_{17}EO_{13}(0,1\%$ masse)/PAPH (0,2% masse)/huile/saumure à 51 °C.

| PHPA (0,0% masse) | | | |
|--------------------|----------------------|----------------------|--------------|
| Na_2CO_3 (%mass) | TIF_{min} (mN/m) | TIF_{eq} (mN/m) | τ (sec) |
| 0,8 | $3,9 \times 10^{-2}$ | $2,3 \times 10^{-1}$ | / |
| 1,0 | $6,3 \times 10^{-3}$ | $2,0 \times 10^{-1}$ | 109 |
| 1,2 | $3,4 \times 10^{-3}$ | $2,1 \times 10^{-1}$ | 261 |
| 1,4 | $1,9 \times 10^{-3}$ | $2,1 \times 10^{-1}$ | 854 |
| 1,8 | $1,1 \times 10^{-3}$ | $2,1 \times 10^{-1}$ | 1074 |
| PHPA (0,1% masse) | | | |
| Na_2CO_3 (%mass) | TIF_{min} (mN/m) | TIF_{eq} (mN/m) | τ (sec) |
| 0,8 | $8,6 \times 10^{-3}$ | $1,3 \times 10^{-1}$ | 56 |
| 1,0 | $5,2 \times 10^{-3}$ | $1,3 \times 10^{-1}$ | 334 |
| 1,2 | $3,0 \times 10^{-3}$ | $1,3 \times 10^{-1}$ | 398 |
| 1,4 | $2,2 \times 10^{-3}$ | $1,3 \times 10^{-1}$ | 446 |
| 1,8 | $1,3 \times 10^{-3}$ | $1,0 \times 10^{-1}$ | 1420 |
| PHPA (0,2% masse) | | | |
| Na_2CO_3 (%mass) | TIF_{min} (mN/m) | TIF_{eq} (mN/m) | τ (sec) |
| 0,8 | $9,0 \times 10^{-3}$ | $7,9 \times 10^{-2}$ | 168 |
| 1,0 | $6,9 \times 10^{-3}$ | $7,6 \times 10^{-2}$ | 376 |
| 1,2 | $4,1 \times 10^{-3}$ | $7,6 \times 10^{-2}$ | 828 |
| 1,4 | $3,6 \times 10^{-3}$ | $8,0 \times 10^{-2}$ | 763 |
| 1,8 | $1,5 \times 10^{-3}$ | $8,6 \times 10^{-2}$ | 2936 |

Le paramètre le plus affecté par la variation de la concentration du polymère autrement dit de la viscosité de la phase aqueuse, est le temps (τ) de transition de la tension interfaciale par des valeurs minimales (TIF_{min}). En effet, ce temps de transition est d'autant plus grand lorsque la viscosité de la phase aqueuse augmente. On remarque clairement dans la figure IV.45 que la vitesse de diminution ainsi que de l'augmentation de la TIF est ralentie par la présence de polymère et de même pour atteindre l'équilibre (TIF_{eq}). Cette observation a été largement abordée par Peru et al [208] ainsi que Taylor et Schramm [195]. En étudiant le comportement de la dynamique de la tension interfaciale en fonction de la viscosité du système Na_2CO_3 -Neaodole 25-3S/Dow Pusher 1000E, Taylor and Nasr-El-Din [209] ont observés une variation linéaire de la tension interfaciale en fonction de $t^{1/2}$. En se basant sur les travaux d'adsorption des tensioactifs aux interfaces liquide-liquide

de Joos et al [210, 211] on remarque que l'adsorption des agents de surface à l'interface eau-huile est contrôlée par un processus de diffusion (Eq IV.7).

$$TIF(t) = TIF_{eq} + \frac{RT\Gamma^2}{C_0} (\pi/dDt)^{1/2} \quad IV.7$$

où $TIF(t)$ et TIF_{eq} représentent respectivement la tension interfaciale en fonction du temps et à l'équilibre, C_0 la concentration initiale des agents de surface et Γ représente le paramètre d'adsorption des tensioactifs à l'interface liquide-liquide, D est le coefficient de diffusion de particules sphériques selon l'équation de Stokes-Einstein [212] qui dépend de la viscosité de la phase aqueuse. Une variation linéaire de la TIF en fonction de $t^{-1/2}$, signifie que l'adsorption des espèces à l'interface est contrôlée par un processus de diffusion.

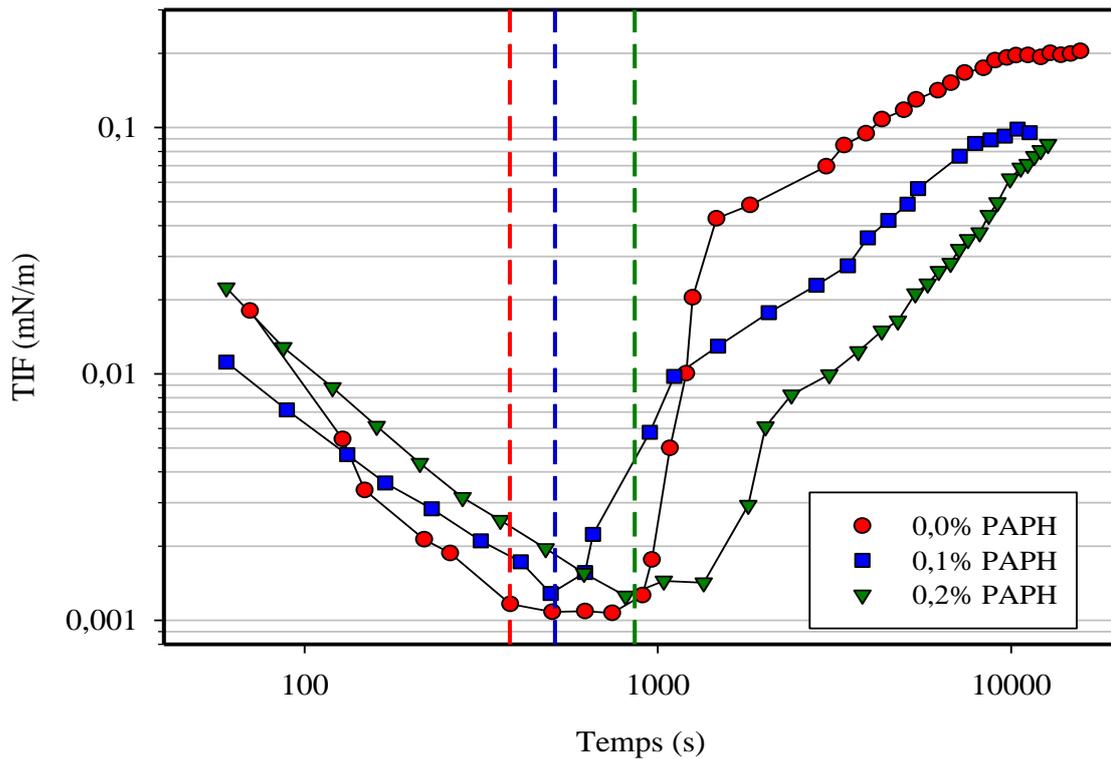


Figure IV.45. Effet de la concentration du polymère PAPH sur le comportement dynamique de la TIF pour le système $Na_2CO_3(1,8\% \text{ masse})/C_{17}EO_{13}(0,1\% \text{ masse})/PAPH/\text{huile}/\text{saumure}$ à $51\text{ }^\circ\text{C}$.

D'autre part, les mêmes auteurs ont reporté que la tangente du segment linéaire de la TIF en fonction de $t^{-1/2}$ est dépendante de la viscosité de la phase aqueuse, autrement dit

de la concentration du polymère, signifiant que le polymère contribue à une résistance de transfert de masse des agent de surface a l'interface, résultant en une diffusion plus lente. Rappelons que le polymère PAPH visé dans notre recherche présente une masse moléculaire ($18,5 \times 10^6$ g/mol) nettement supérieure à celles des agents de surfaces (surfactants synthétiques ou indigènes), ce qui contribue de manière significative à une résistance du processus d'adsorption et de désorption de ces derniers au niveau de l'interface.

IV.3.3.3. Les Systèmes Na_2CO_3 /surfactant anionique/huile/saumure

IV.3.3.3.1. Le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$ /huile/saumure

La figure IV.46 représente l'effet de la concentration du tensioactif anionique $\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$ (0,1, 0,3 et 0,5% masse) sur le comportement dynamique de la tension interfaciale en absence de carbonate de sodium. Le profil de la TIF en fonction du temps est essentiellement semblable à celui du surfactant $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ en absence de Na_2CO_3 ou aucune transition de la TIF vers un minimum n'est observée.

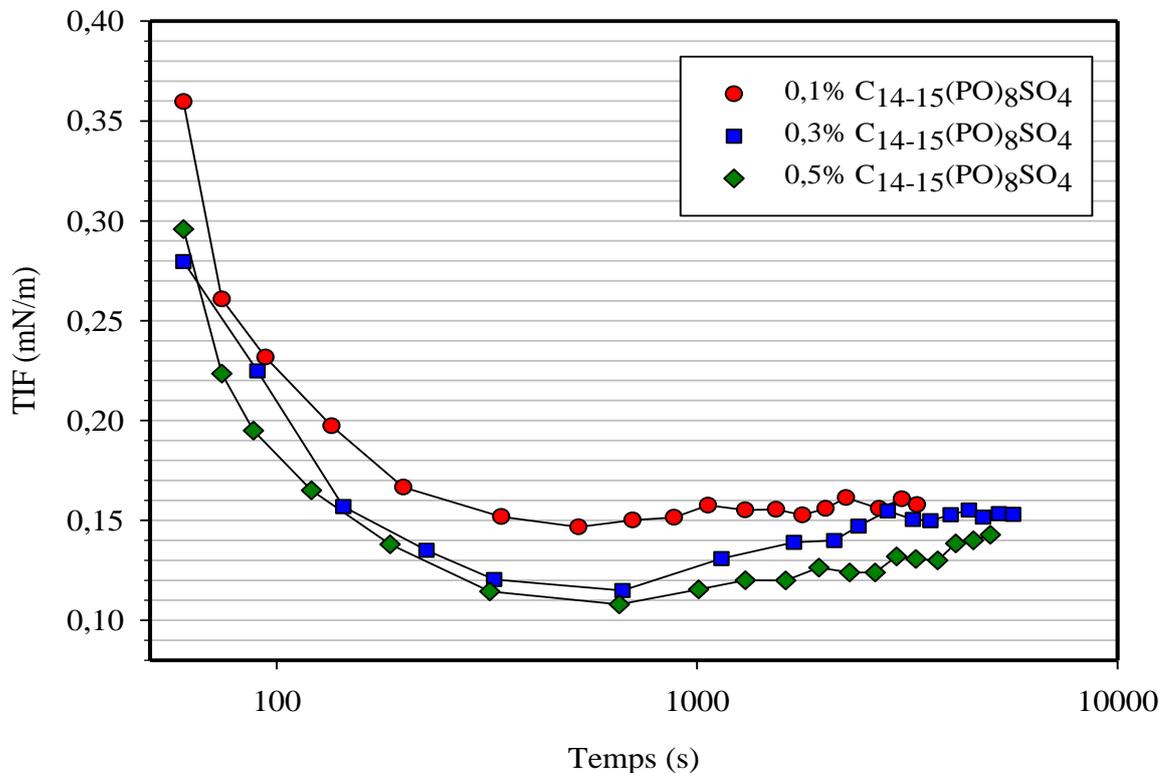


Figure IV.46. Effet de la concentration du surfactant $\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$ sur la variation dynamique de la TIF en absence de Na_2CO_3 à 51°C .

On remarque une diminution de la TIF d'une valeur initiale de l'ordre de $3,0 \times 10^{-1}$ mN/m pour atteindre un équilibre aux alentours de $1,5 \times 10^{-1}$ mN/m pour les trois concentrations 0,1, 0,3 et 0,5% masse du surfactant $C_{14-15}(PO)_8SO_4$. Cependant, l'ajout d'un agent alcalin (0,4% masse) à la solution micellaire de 0,1% masse du tensioactif $C_{14-15}(OP)SO_4$ résulte en une diminution remarquable de la TIF vers une valeur quasiment invariante avec le temps (Figure IV.47). En augmentant la concentration de Na_2CO_3 (0,6, 0,8 et 1,0% masse), la TIF diminue d'une valeur initiale de $1,5 \times 10^{-2}$ mN/m vers des tensions interfaciales transitoires minimales de l'ordre de $1,1 \times 10^{-2}$ - $2,9 \times 10^{-3}$ mN/m, suivie par une augmentation de la TIF pour s'établir dans un intervalle de $1,3 \times 10^{-2}$ et $3,8 \times 10^{-2}$. Les valeurs de TIF_{min} et TIF_{eq} du système $Na_2CO_3/C_{14-15}(PO)_8SO_4(0,1\% \text{ masse})/huile/saumure$ sont regroupés dans le tableau IV.15.

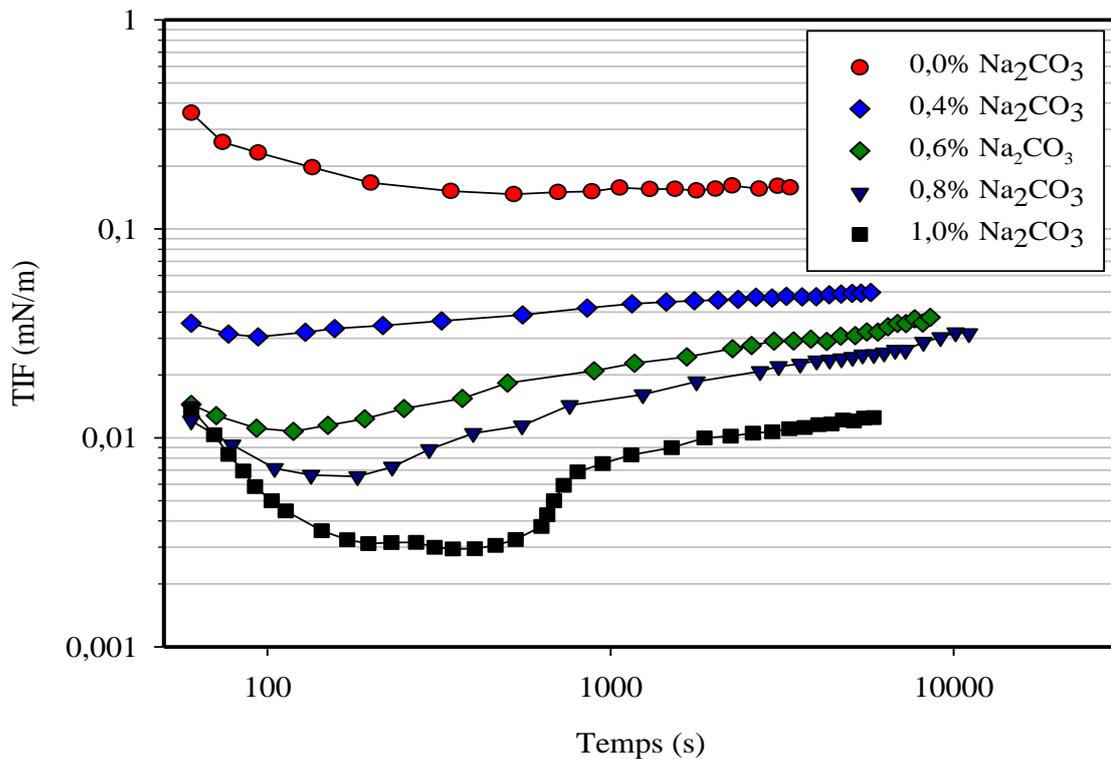


Figure IV.47. Effet de la concentration du Na_2CO_3 sur le comportement dynamique de TIF pour le système $Na_2CO_3/C_{14-15}(PO)_8SO_4(0,1\% \text{ masse})/huile/saumure$ à $51^\circ C$

Tableau IV.15. Tensions interfaciales transitoires minimales (TIF_{min}) et à l'équilibre (TIF_{eq}) à différentes concentration de Na_2CO_3 pour le système $Na_2CO_3/C_{14-15}(PO)_8SO_4$ (0,1% masse)/huile/saumure à 51 °C.

| Na_2CO_3 (% masse) | TIF_{min} (mN/m) | TIF_{eq} (mN/m) | τ (sec) |
|----------------------|----------------------|----------------------|--------------|
| 0 | / | $1,6 \times 10^{-1}$ | / |
| 0,4 | $3,1 \times 10^{-2}$ | $4,9 \times 10^{-2}$ | / |
| 0,6 | $1,1 \times 10^{-2}$ | $3,8 \times 10^{-2}$ | / |
| 0,8 | $6,6 \times 10^{-3}$ | $3,2 \times 10^{-2}$ | 319 |
| 1,0 | $2,9 \times 10^{-3}$ | $1,3 \times 10^{-2}$ | 1802 |

La tendance de variation des courbes de la TIF *versus* temps en fonction de la concentration de Na_2CO_3 pour le surfactant $C_{14-15}(PO)_8SO_4$ est semblable à celle du surfactant non-ionique $C_{17}EO_{13}$, où nous remarquons une diminution de la tension interfaciale transitoire vers des valeurs plus faibles lorsque la concentration du carbonate de sodium augmente. De même pour le temps durant lequel la valeur de la tension interfaciale transitoire reste au voisinage de 10^{-3} mN/m, et qui varie de manière proportionnelle avec la concentration du Na_2CO_3 . Ces résultats indiquent que les répulsions électrostatiques de même charge entre les groupements carboxyliques ainsi que de l'ion SO_4^- dans le système $Na_2CO_3/C_{14-15}(PO)_8SO_4$ /huile/saumure sont plus faibles que celles entre les surfactants individuels dans les systèmes Na_2CO_3 /huile/saumure et $C_{14-15}(PO)_8SO_4$ /huile/saumure dans lesquels il existe de fortes interactions répulsives respectivement entre les groupements COO^- d'un côté et entre les groupements SO_4^- d'un autre. Contrairement au surfactant $C_{17}EO_{13}$ dont le groupement hydrophile éthoxyle s'étend vers la phase aqueuse, seulement les deux ou trois premiers groupements PO attachés à la partie polaire ($-SO_4^-$) contribuent aux interactions intramoléculaires attractives entre le groupement SO_4^- ou intermoléculaire avec le groupe carboxylique $-COO^-$, le reste de la chaîne polypropoxylée étant plus hydrophobe, a tendance à se localiser en phase huileuse (Figure IV.51).

D'après le tableau IV.15, on remarque aussi que les valeurs de la tension interfaciale à l'équilibre sont dépendantes de la concentration de Na_2CO_3 . En outre pour une concentration de 1,0% masse de Na_2CO_3 , la TIF_{eq} est d'un ordre de grandeur plus faible que celle de la TIF_{eq} en absence de Na_2CO_3 (respectivement $1,3 \times 10^{-2}$ mN/m et $1,6 \times 10^{-1}$ mN/m). Par conséquent, contrairement aux observations émises pour le système

$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}/\text{huile}/\text{saumure}$, la formation d'une couche mixte de surfactant $\text{C}_{14-15}(\text{OP})_8\text{SO}_4/\text{RCOO}^-$ à l'interface eau/huile contribue à une résistance de transfert de masse des tensioactifs produits *in-situ* résultant en une réduction de la tension interfaciale à l'équilibre.

IV.3.3.3.2. Le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4/\text{polymère}/\text{huile}/\text{saumure}$

La figure IV.48 représente l'effet du polymère PAPH à 0,2% masse sur le comportement dynamique de la tension interfaciale pour le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{OP})_8\text{SO}_4(0,1\% \text{ masse})/\text{PAPH}/\text{huile}/\text{saumure}$ à des concentrations de 0,4, 0,6 et 0,8% masse de Na_2CO_3 .

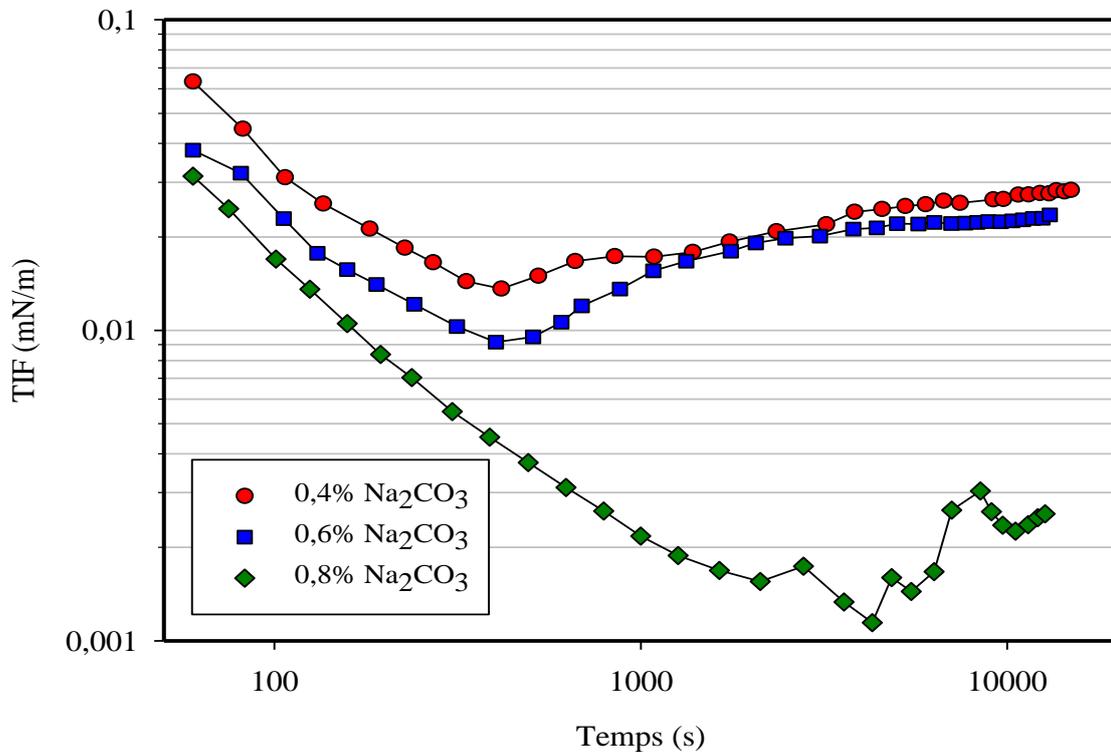


Figure IV.48. Effet de la concentration de Na_2CO_3 sur le comportement dynamique de la TIF pour le système $\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4(0,1\% \text{ mass})/\text{polymère}(0,2\% \text{ masse})/\text{huile}/\text{saumure}$.

Les valeurs de la TIF_{\min} et TIF_{eq} à 0,4 et 0,6% masse de Na_2CO_3 sont relativement proches, correspondant respectivement à $9,2 \times 10^{-3}$ - $1,3 \times 10^{-2}$ mN/m et de $2,4 \times 10^{-2}$ - $2,8 \times 10^{-2}$ mN/m. Par contre, l'ajout de 0,8% masse de Na_2CO_3 résulte en une diminution remarquable de la courbe TIF *versus* temps. En effet, la tension interfaciale diminue d'une

valeur initiale de $3,1 \times 10^{-2}$ mN/m pour atteindre une valeur minimale de $1,1 \times 10^{-3}$ mN/m, suivie d'une légère augmentation pour atteindre un équilibre aux alentours de $2,5 \times 10^{-3}$ mN/m (tableau IV.16). Cette dernière courbe est d'autant plus intéressante car elle exhibe une variation de la tension interfaciale en fonction du temps unique, ou la valeur de la TIF à l'équilibre s'établit dans l'ordre de 10^{-3} mN/m, contrairement aux valeurs de la TIF_{eq} correspondant à 0,4 et 0,6% masse de Na_2CO_3 .

Tableau IV.16. Tension interfaciales transitoires minimales (TIF_{min}) et à l'équilibre (TIF_{eq}) à différentes concentrations de Na_2CO_3 pour le système $Na_2CO_3/C_{14-15}(PO)_8SO_4(0,1\% \text{ masse})/PAPH(0,2\% \text{ masse})/huile/saumure$ à 51 °C.

| $Na_2CO_3(\% \text{ masse})$ | $TIF_{min} \text{ (mN/m)}$ | $TIF_{eq} \text{ (mN/m)}$ | $\tau \text{ (sec)}$ |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------|
| 0,4 | $1,1 \times 10^{-2}$ | $2,8 \times 10^{-2}$ | / |
| 0,6 | $9,2 \times 10^{-3}$ | $2,4 \times 10^{-2}$ | 292 |
| 0,8 | $1,1 \times 10^{-3}$ | $2,5 \times 10^{-3}$ | / |

En comparant les valeurs de la TIF_{min} et TIF_{eq} des deux systèmes $Na_2CO_3/C_{14-15}(PO)_8SO_4(0,1\% \text{ masse})/huile/saumure$ et $Na_2CO_3/C_{14-15}(PO)_8SO_4(0,1\% \text{ masse})/PAPH(2,0\% \text{ masse})/huile/saumure$, on remarque que le polymère PAPH contribue de manière effective à la réduction globale de la courbe TIF-temps. En effet pour des concentrations de 0,4 et 0,6% masse de Na_2CO_3 , les valeurs de la TIF_{min} diminuent respectivement de $3,1 \times 10^{-2}$ et $1,1 \times 10^{-2}$ mN/m en absence de polymère à $1,1 \times 10^{-2}$ et $9,2 \times 10^{-3}$ mN/m en présence de 0,2% masse de PAPH, et de même pour une concentration de 0,8% masse avec une réduction de la TIF_{min} de $2,9 \times 10^{-3}$ à $1,1 \times 10^{-3}$ mN/m. Par conséquent le polymère accentue l'effet de la résistance de transfert de masse des surfactants lors de la formation d'une couche mixte $C_{14-15}(OP)_8SO_4-RCOO^-$ à l'interface eau/huile contrairement au système $Na_2CO_3/C_{17}EO_{13}/PAPH/huile/saumure$.

IV.3.3.3.3. Le système $Na_2CO_3/C_{12}H_{25}SO_4/huile/saumure$

Afin de comparer et de confirmer nos interprétations concernant les deux surfactants $C_{17}EO_{13}$ et $C_{14-15}(PO)_8SO_4$, nous avons effectué les mêmes expériences avec le dodecyl sulfate de sodium (SDS), un surfactant conventionnel (non éthylé/non pyroxylé). L'effet de la concentration du Na_2CO_3 sur le comportement dynamique de la tension interfaciale est représenté dans la figure IV.49. La tendance est comparable à celle

observée avec les surfactants $C_{17}EO_{13}$ et $C_{14-15}(PO)_8SO_4$ avec laquelle ; *i*) la TIF diminue rapidement pour atteindre des valeurs de tensions interfaciales transitoires minimales (IFT_{min}), suivie d'une augmentation vers un plateau d'équilibre et *ii*) le profil de la courbe TIF-temps se déplace vers des valeurs plus faibles en augmentant la concentration du Na_2CO_3 . Les valeurs des tensions interfaciales à l'équilibre sont indépendantes de la concentration de l'agent alcalin et convergent vers une valeur similaire de $5,6 \times 10^{-1}$ mN/m dans une gamme de concentration de Na_2CO_3 variant de 0,8 à 1,8% masse (tableau IV.17). Par contre, la plus faible valeur obtenue est de $1,1 \times 10^{-2}$ mN/m à une concentration de 1,6% masse de Na_2CO_3 , Soit environs dix fois plus supérieure à celle obtenue avec les surfactants éthoxylés ($C_{17}EO_{13}$) et pyroxylés ($C_{14-15}(PO)_8SO_4$) et qui est de l'ordre de 10^{-3} mN/m. Ceci peut-être expliqué par la présence d'interactions électrostatiques répulsives relativement fortes entre les deux groupements carboxylique des surfactants indigènes et le groupement sulfate du surfactant $C_{12}H_{25}SO_4$ au niveau de l'interface eau-huile.

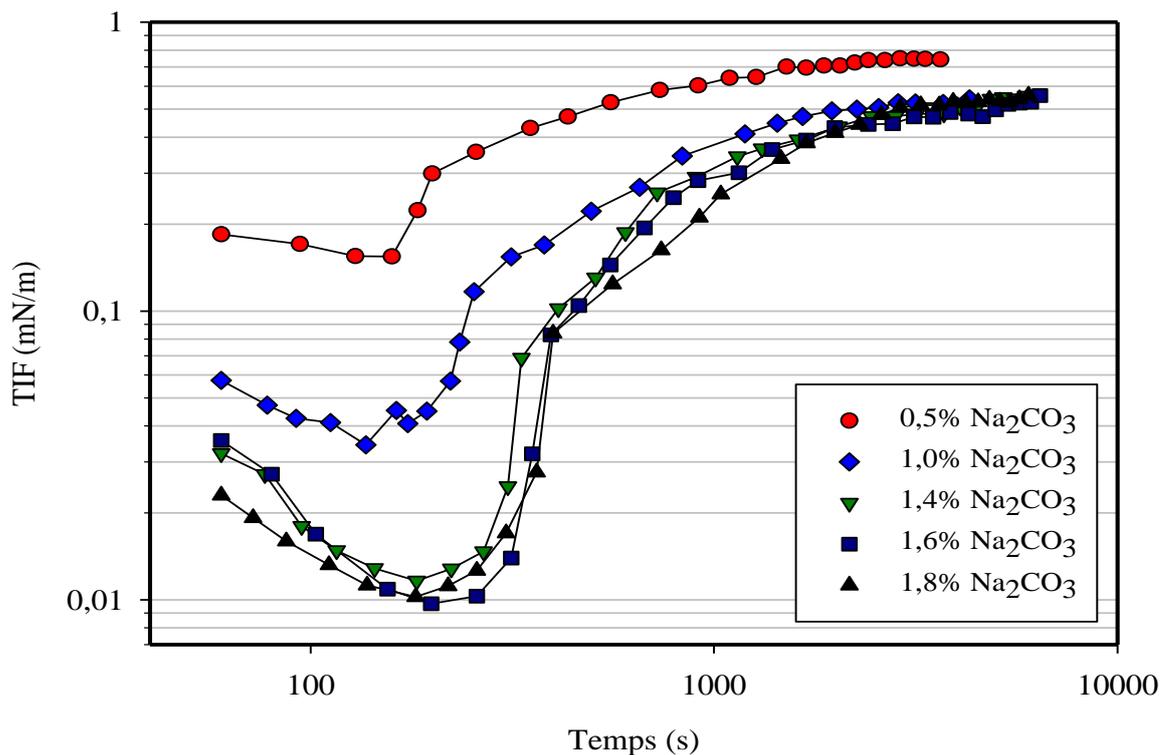


Figure IV.49. Effet de la concentration de Na_2CO_3 sur le comportement dynamique de la TIF pour le système $Na_2CO_3/C_{12}H_{25}SO_4(0,1\% \text{ masse})/huile/saumure$ à $51^\circ C$.

Tableau IV.17. Transition minimale de la tension interfaciale (TIF_{\min}) et tension interfaciale à l'équilibre (TIF_{eq}) à différentes concentration de Na_2CO_3 pour le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4(0,1\% \text{ masse})/\text{huile}/\text{saumure}$.

| Na_2CO_3 (% masse) | TIF_{\min} (mN/m) | TIF_{eq} (mN/m) |
|------------------------------------|----------------------|--------------------------|
| 0 | / | 1,08 |
| 0,5 | $1,6 \times 10^{-1}$ | $7,5 \times 10^{-1}$ |
| 1 | $3,5 \times 10^{-2}$ | $5,6 \times 10^{-1}$ |
| 1,4 | $1,1 \times 10^{-2}$ | $5,5 \times 10^{-1}$ |
| 1,6 | $1,0 \times 10^{-2}$ | $5,4 \times 10^{-1}$ |
| 1,8 | $1,1 \times 10^{-2}$ | $5,6 \times 10^{-1}$ |

Par conséquent ce faible synergisme observé est essentiellement dû à l'absence *i*) d'interactions intermoléculaires et intramoléculaires ion-dipole attractives et *ii*) de l'absence d'une chaîne éthoxylée ou pyroxylée permettant un effet de repliement sur le groupement carboxylique comme est le cas dans les systèmes $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}/\text{huile}/\text{saumure}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4/\text{huile}/\text{saumure}$.

IV.4. Synergisme et Structure Moléculaire des Surfactants Synthétiques

A la lumière des résultats obtenus précédemment, un maximum de synergisme en termes de réduction de la tension interfaciale se produit à des concentrations de 1,8, 1,0 et 1,6% masse de Na_2CO_3 respectivement pour les tensioactifs $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$, $\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$ et $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$. La figure IV.50 représente une comparaison de l'effet de la structure moléculaire des surfactant synthétiques sur la dynamique de la tension interfaciale en présence de leurs concentrations optimales respectives en Na_2CO_3 . Comme on peut l'apercevoir dans cette figure, le surfactant $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ montre la plus faible transition minimale de la tension interfaciale et donc un plus grand effet synergétique ($1,1 \times 10^{-3}$ mN/m) contre $2,9 \times 10^{-3}$ et $1,1 \times 10^{-2}$ mN/m respectivement pour $\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$ et le $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$. Par conséquent, en plus de l'effet remarquable de Na_2CO_3 sur la réduction de la tension interfaciale transitoire minimale, les interactions surfactant(synthétique)-surfactant(in-situ) au niveau du film interfacial mixte eau-huile, contribuent de manière effective a un synergisme décroissant dans l'ordre suivant $\text{C}_{17}\text{EO}_{13} > \text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4 > \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$.

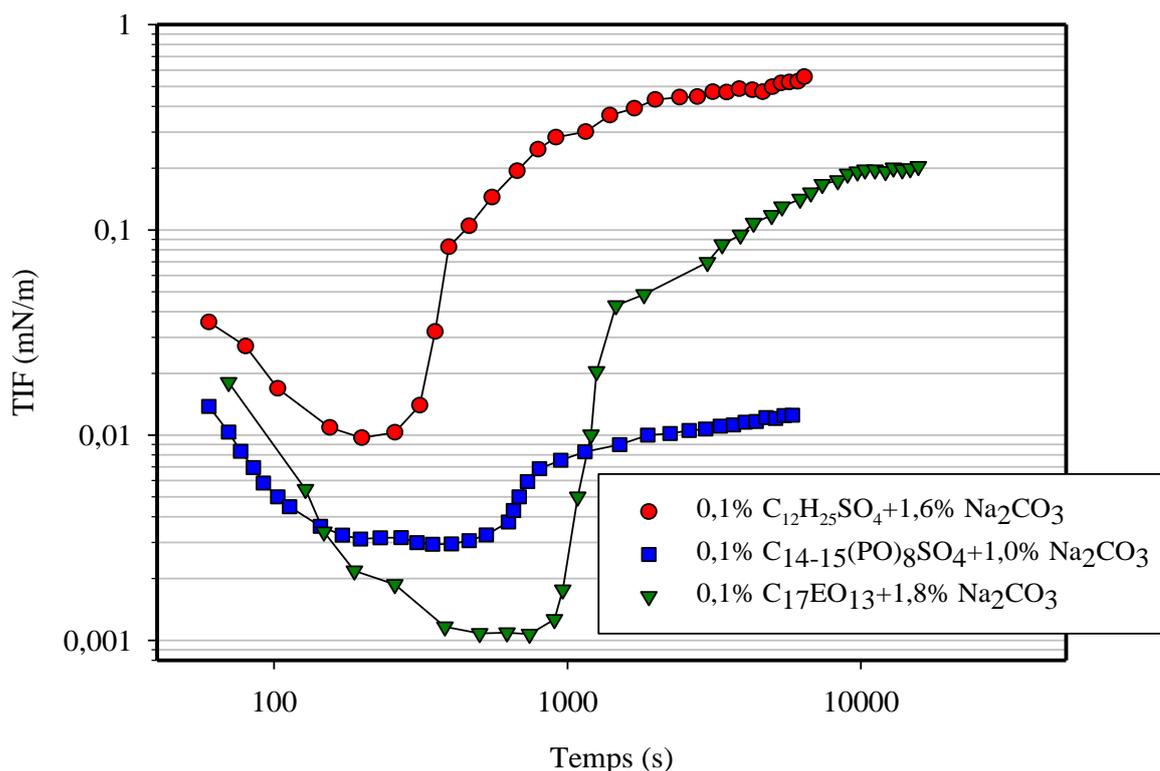


Figure IV.50. Comparaison du comportement dynamique de la TIF des surfactants $C_{17}EO_{13}$, $C_{14-15}(PO)_8SO_4$ et $C_{12}H_{25}SO_4$ à leurs concentration optimale respective en Na_2CO_3 .

Les interactions surfactant(synthétique)-surfactant(indigène) favorisant une réduction conséquente de la TIF observée pour le surfactant $C_{14-15}(PO)_8SO_4$ peuvent être attribuées à l'addition des interactions intramoléculaires attractives ion-dipôle entre le groupement sulfate et le groupement d'oxyde de propylène mais aussi aux répulsions carboxylate-sulfate dans le système $Na_2CO_3/C_{14-15}(PO)_8SO_4$ /huile/saumure (figure IV.51).

Le faible synergisme observé dans le système $Na_2CO_3/C_{12}H_{25}SO_4$ /huile/saumure est principalement due à l'absence de groupements fonctionnel polyéthoxylé dans la structure moléculaire du surfactant $C_{12}H_{25}SO_4$ ce qui se traduit par un manque d'interactions attractives de type ion-dipole entre deux surfactants synthétique (SDS) et naturel (carboxylique). En outre, les interactions des surfactants synthétique avec l'environnement (eau et huile) *via* ses groupements polaire et hydrophobe accentuent aussi l'effet du synergisme. Plus ces interactions sont fortes et plus l'ampleur de la réduction de la de la tension interfaciale entre les deux phases immiscibles est importante.

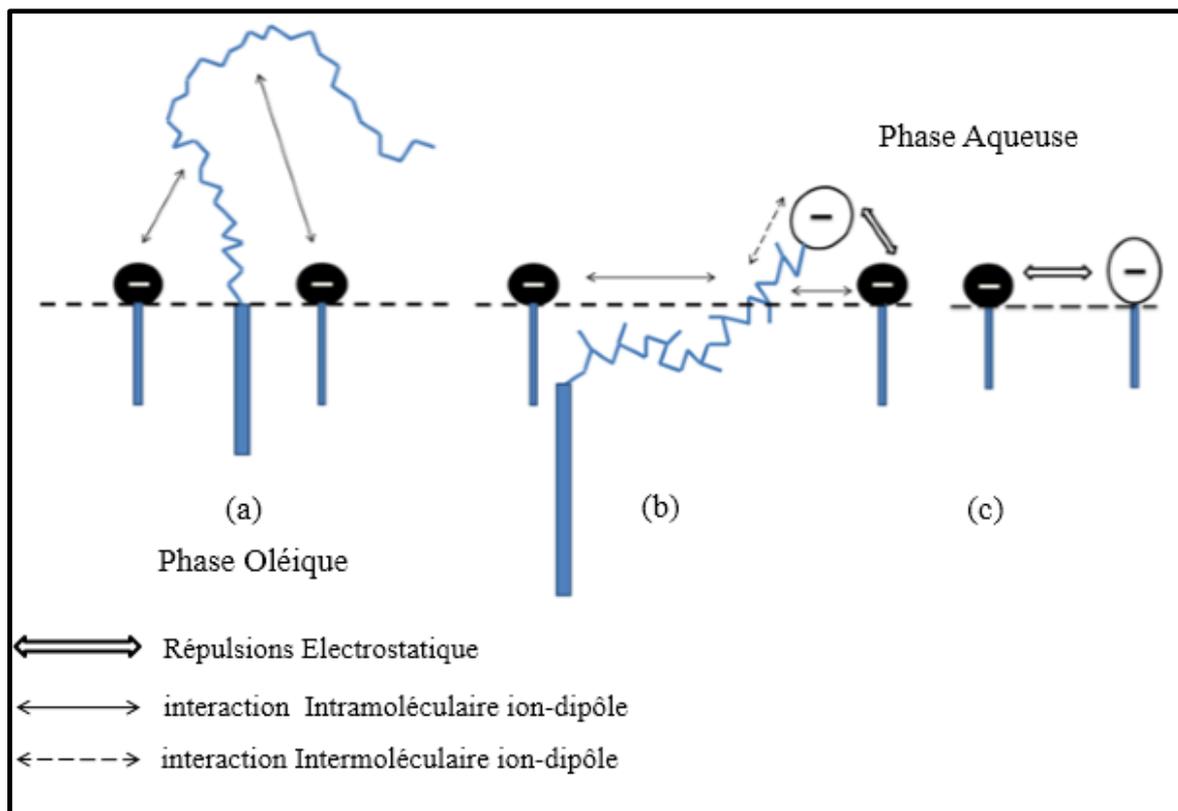


Figure IV.51. Représentation schématique des interactions entre les surfactants synthétiques et indigènes des systèmes : $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{17}(\text{EO})_{13}/\text{huile}/\text{saumure}$ (a), $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4/\text{huile}/\text{saumure}$ (b) et $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4/\text{huile}/\text{saumure}$ (c).

Les surfactants de type non-ioniques polyéthoxylés décrivent leurs polarités à partir de l'oxyde d'éthylène qui interagit avec les molécules d'eau par la formation des liaisons d'hydrogène. D'autre part, ces types d'interactions avec le milieu aqueux sont plus faible dans le cas du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4/\text{huile}/\text{saumure}$, ceci à cause du caractère hydrophobe de l'oxyde de propylène constituant le surfactant $\text{C}_{14-15}(\text{OP})_8\text{SO}_4$. Les interactions attractives entre les surfactants et la phase huileuse suit l'ordre suivant $\text{C}_{17}(\text{EO})_{13} > \text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4 > \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$, selon le nombre d'atome de carbone constituant la chaîne alkyle du surfactant.

Il est intéressant de mentionner qu'il est impossible d'aller au-delà d'une certaine concentration de Na_2CO_3 , car une grande instabilité de la goutte conduisant à une déformation irrégulière et par conséquent à des résultats erronés est observé. En revanche l'ajout de polymère et donc l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse permet d'obtenir une meilleure stabilité de la goutte d'huile.

Enfin, l'étude de la dynamique de la tension interfaciale entre les fluides complexe ASP et le brut est d'un intérêt primordial pour *i*) criblage des agents chimiques ainsi que l'optimisation des concentrations, et *ii*) comprendre les mécanismes d'interactions des surfactants synthétiques avec les surfactants naturels formés *in-situ*, ainsi qu'avec l'environnement (eau, huile) conduisant à une réduction effective de la tension interfaciale et par conséquent à une meilleure efficacité de récupération d'huile. Dans la plupart des cas, nous avons observé que la tension interfaciale à l'équilibre est supérieure à 10^{-2} mN/m ce qui correspond à des valeurs supérieures aux exigences d'une opération de récupération assistée par voie chimique, et par conséquent pourrait sembler problématique. Cependant, les travaux de Taylor et al [195] évoquent une corrélation directe entre l'efficacité de la récupération de l'huile résiduelle dans des roches de grès et la tension interfaciale transitoire minimale (TIF_{min}). Ceci nous permet de conclure que les résultats obtenus sont encourageants pour passer à l'étape de l'étude de la rhéologie des fluides complexes avant de passer à la phase ultime à savoir les tests de déplacement d'huile en milieu poreux afin d'estimer le taux de récupération d'huile.

IV.5. Rhéologie des Fluides Complexe Alcalin/Surfcatnt/ Polymère/Huile/ Saumure

Le principal objectif de l'ajout de polymère dans le cas d'une formulation d'un fluide complexe, est d'augmenter la viscosité de la phase aqueuse pour un meilleur balayage spatial du système poreux, et de minimiser le phénomène de la digitation visqueuse lors du déplacement des deux fluides non miscibles. Autrement dit, l'obtention d'un meilleur contrôle de mobilité. L'effet de la viscosité des solutions complexes ASP sur le facteur de récupération d'huile a été abordé dans les recherches de Hou et al [213]. En confrontant les deux paramètres de la tension interfaciale ainsi que de la viscosité de la phase aqueuse, ils conclurent que l'efficacité de la récupération du pétrole par les fluides ASP dépend de la combinaison simultanée des deux paramètres, la réduction de la tension interfaciale d'un côté et de l'augmentation de la viscosité du fluide pousseur soit la phase aqueuse d'un autre côté. D'autre part, ils notèrent qu'il existe une viscosité de déplacement critique qui doit être prise en considération lors de la formulation des fluides ASP pour la récupération assistée du pétrole. En effet, une faible viscosité du fluide pousseur ne permet pas une bonne efficacité de récupération de pétrole malgré une très faible tension interfaciale entre la phase aqueuse et la phase organique et *vice-versa*. Par conséquent ce

n'est que quand la viscosité atteigne une certaine valeur pour assurer un bon balayage macroscopique de la roche réservoir qu'une faible valeur de la TIF permet un déplacement efficace à l'échelle poreux (déplacement microscopique) de l'huile résiduelle. Dans ce cas, on peut admettre que le polymère joue un rôle vecteur dans le transport des agents chimiques tel que le surfactant et l'agent alcalin en évitant des chemins préférentiel communément appelés *by-pass* lorsque le fluide présente une faible viscosité.

Partant de ce principe, il est donc nécessaire de s'assurer que la viscosité de la phase aqueuse est suffisamment élevée pour obtenir l'effet simultané d'une faible tension interfaciale et un bon balayage volumique de la roche réservoir en vue d'une récupération optimale du pétrole. Cependant, la viscosité d'une solution en présence de polymère fluctue selon les concentrations du polymère, du tensioactif et de l'agent alcalin et plus spécialement selon les contraintes du taux de cisaillement pour les fluides non-Newtoniens. Par conséquent, cette étape a pour objectif l'étude de la viscosité des fluides ASP afin de définir la concentration optimale du polymère dans les conditions du réservoir.

Le but n'étant pas une étude rhéologique détaillée des fluides ASP mais principalement de déterminer la concentration du polymère pour atteindre une valeur de viscosité critique (90 – 100 cP) pour une certaine valeur de la vitesse de cisaillement que nous verrons plus tard pour un balayage optimal. Les figures IV.52 - IV.54 représentent respectivement les courbes d'écoulement à différentes concentrations (0,15 - 0,50%) du polymère PAPH en absence et en présence de 1,0% masse et 1,8% de Na₂CO₃.

Ces types d'écoulement sont caractéristiques d'un fluide non-Newtonien dont la viscosité de la formulation est dépendante de la vitesse de cisaillement. Ceci est principalement due au fait que les longues chaînes des molécules de polymère présentent une conformation de repliement (pelote) avec enchevêtrement des chaînes entre les molécules au repos. Sous l'effet d'une contrainte, les chaînes des molécules du polymère se déploient et s'alignent entraînant une diminution de l'effet d'enchevêtrement et par conséquent un décroissement de la viscosité.

D'autre part, on remarque deux faits marquants *i)* un très bref effet de rhéoépaississement (*shear-thickening*) non négligeable et qui apparaît entre des gradients de vitesse variant de 0,1 à 0,17 s⁻¹ se traduisant par une augmentation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement. *ii)* au-delà d'un gradient de vitesse de 0,17 s⁻¹, on

note un effet rhéofluidifiant (*shear-thinning*) et dans ce cas la viscosité des solutions est inversement proportionnelle au gradient de vitesse. Par exemple, avec l'augmentation du gradient de vitesse de 0,1 à 0,17 s⁻¹, la viscosité apparente des solutions augmente de 0,172 et de 1,223 Pa.s à 0,286 et 2,230 Pa.s respectivement pour des formulations de 0,2% masse et 0,4% masse de PAPH avec l'eau de formation en absence de Na₂CO₃. Par contre, pour ces mêmes formulations et au-de là du seuil de 0,17 s⁻¹, la viscosité décroît pour atteindre des valeurs de 0,017 et 0,047 Pa.s respectivement pour des concentrations de 0,2 et 0,4% masse du polymère PAPH. Ces types d'observations sont valables en présence de 1,0 et 1,8% masse de Na₂CO₃ pour les mêmes concentrations de polymères (figures IV.53 et IV.54).

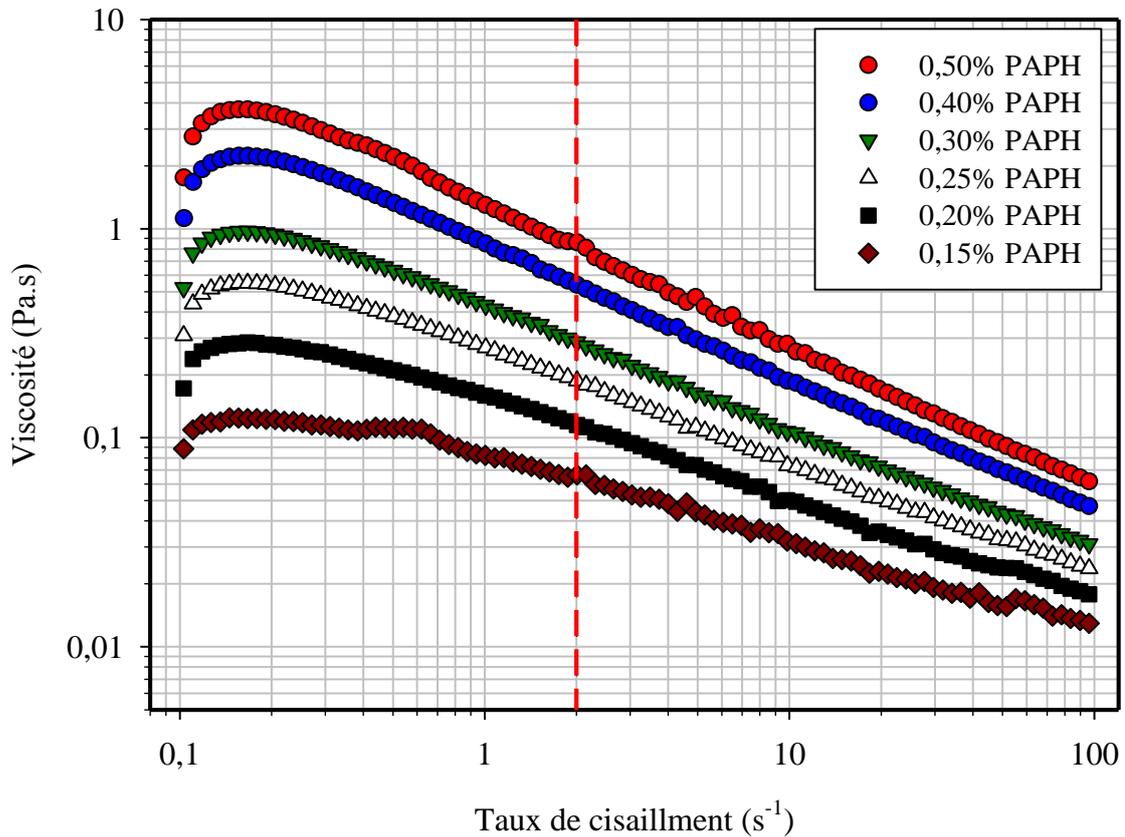


Figure IV.52. Courbes d'écoulement (viscosité vs. aux de cisailment) pour des formulations de 0,15 à 0,50% masse de PAPH avec l'eau de formation en absence de Na₂CO₃ à 51°C.

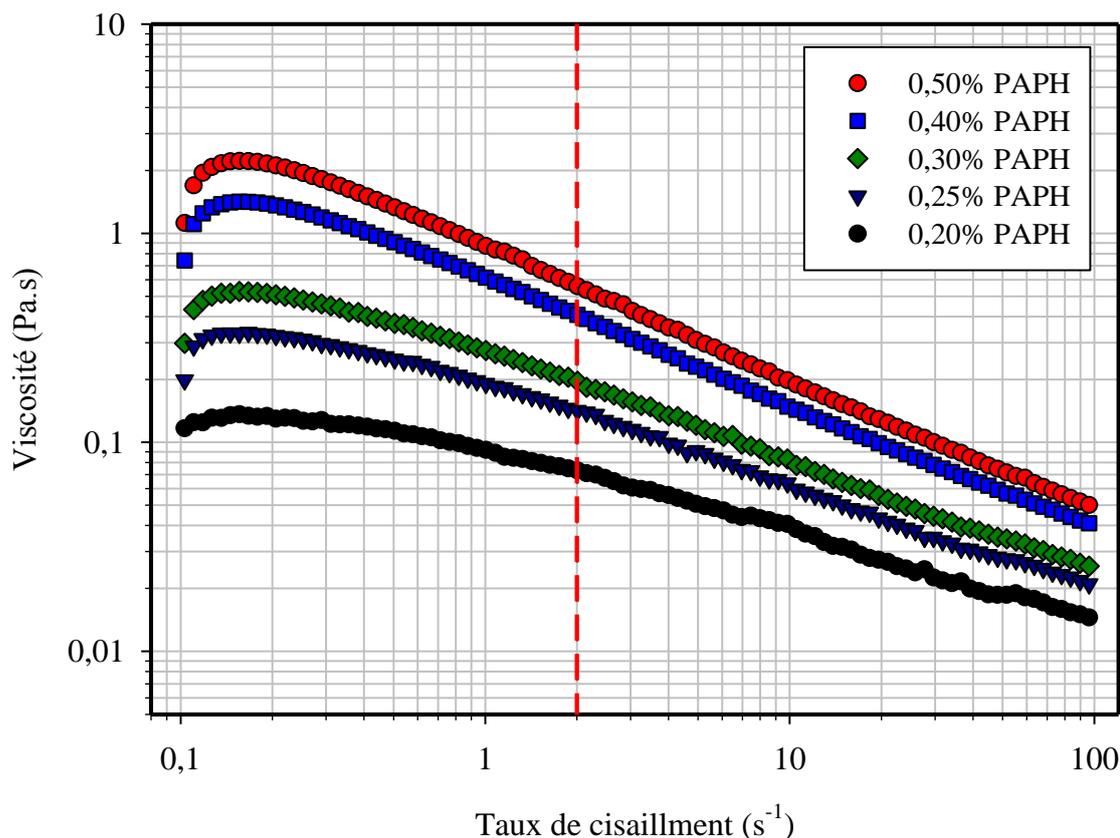


Figure IV.53. Courbes d'écoulements (viscosité vs. Taux de cisailment) pour des formulations de 0,20 à 0,50% masse de PAPH avec l'eau de formation en présence de 1,0% masse de Na_2CO_3 à 51°C.

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que l'ampleur de la rhéofluidification des solutions de polymère est liée à la concentration de PAPH, en effet plus la concentration du polymère est élevée et plus la rhéofluidification est importante. la figure IV.55 représente la relation entre le pourcentage des pertes de viscosité lors de l'augmentation du gradient de vitesse de 0,1 à 100 s^{-1} et les différentes concentrations de polymère (0,15 – 0,20% masse) en absence et en présence de 1,0 et 1,8% masse de Na_2CO_3 . Les pourcentages des pertes de viscosité sont représentés par la simple relation suivante (IV.8) :

$$((\eta_{0,17} - \eta_{100}) / \eta_{0,17}) \times 100 \quad (\text{IV.8})$$

$\eta_{0,17}$ et η_{100} étant respectivement les viscosité apparentes pour les gradients de vitesse de 0,1 et 100 s^{-1} .

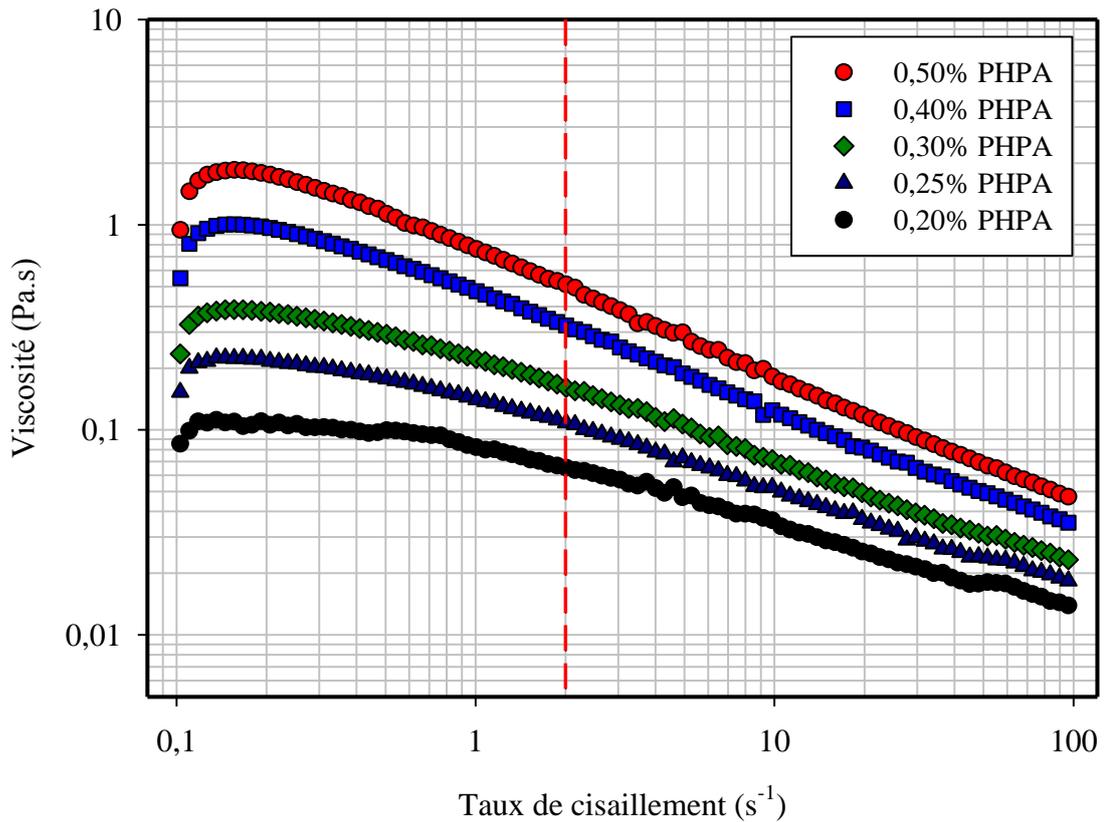


Figure IV.54. Courbes d'écoulements (viscosité vs. Taux de cisaillement) pour des formulations de 0,20% à 0,50% masse de polymère PAPH avec l'eau de formation en présence de 1,8% masse de Na_2CO_3 à 51°C .

On remarque que la relation entre les pertes de viscosité et une concentration de polymère PAPH variant de 0,10 à 0,50% masse (en absence et présence d'agent alcalin) obéit à une équation polynomiale inverse du second ordre avec un des facteurs de corrélation très satisfaisant ($R^2 > 0.99$). La relation est donnée selon l'équation (IV.9).

$$(\eta_{0,1} - \eta_{100}) / \eta_{0,1} (\%) = [(\alpha_1 + \alpha_2 C_p + \alpha_3 C_p^2) C_p^{-2}] \times 100 \quad (\text{IV.9})$$

$\eta_{0,1}$ et η_{100} étant respectivement les viscosités apparentes pour les gradients de vitesse de 0,1 et 100 s^{-1} , C_p : la concentration du polymère PAPH dans intervalle de [0,15 à 0,50%] α_1 , α_2 et α_3 représentent les paramètres de l'équation de la courbe de tendance qui dépendent de la concentration du Na_2CO_3 . Les détails de l'équation de la courbe de tendance pour les différentes concentrations en Na_2CO_3 sont donnés dans le tableau IV.18.

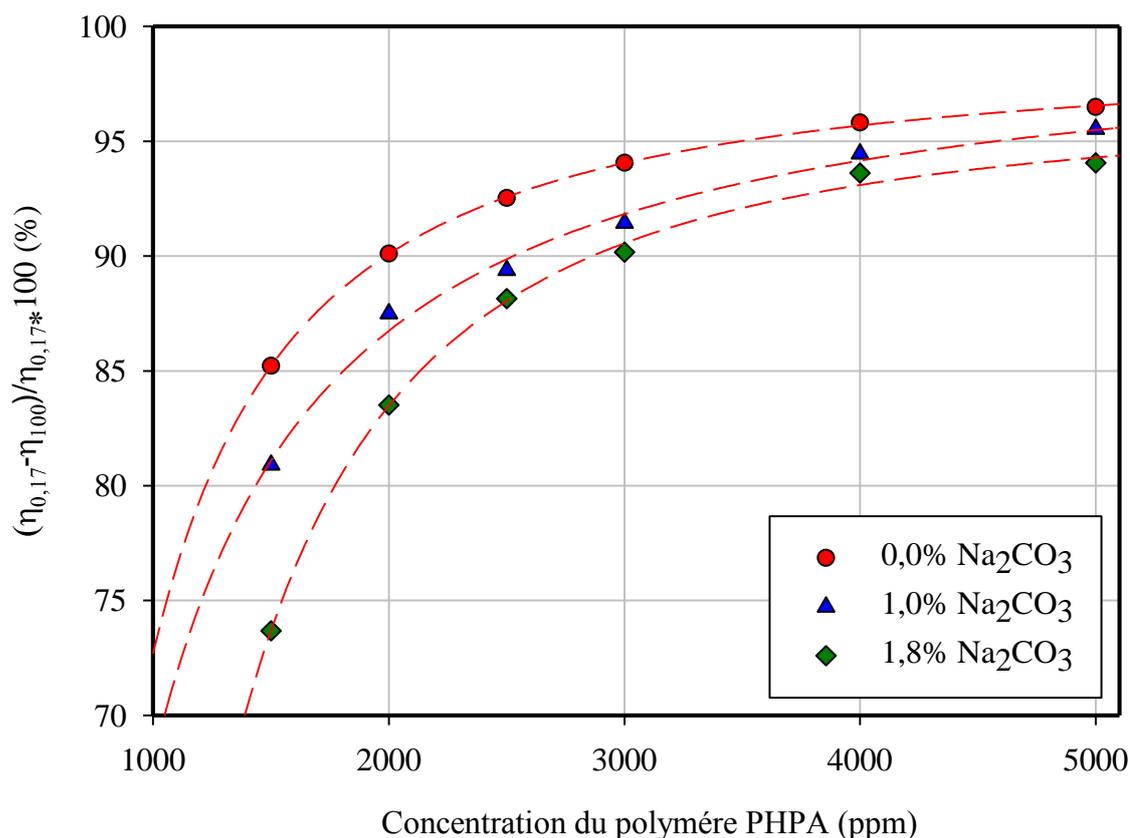


Figure IV.55. Relation entre les pertes de viscosité et la concentration de PPHA dans un intervalle de 1500 et 5000 ppm en absence et en présence du Na₂CO₃ à 51°C.

Tableau IV.18. Détails des courbes de tendance de la variation des pertes de viscosité en fonction de la concentration de PAPH (0,15 – 0,50% masse) pour 0,0%, 1,0% et 1,8% masse de Na₂CO₃.

| Na ₂ CO ₃ | α_1 | α_2 | α_3 | R ² |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|------------|----------------|
| 0,0% masse | $-1,65 \times 10^7$ | $-9,94 \times 10^3$ | 99,22 | 0,99 |
| 0,1% masse | $-1,03 \times 10^7$ | $-2,19 \times 10^4$ | 100 | 0,99 |
| 1,8% masse | $-4,85 \times 10^7$ | $-2,09 \times 10^3$ | 96,66 | 0,99 |

La viscosité des solutions de polymère dépend fortement de la concentration de ce dernier, en effet plus la concentration du polymère est grande et plus la viscosité est importante, ceci s'explique par le fait qu'en augmentant le nombre des molécules du polymère, l'enchevêtrement des chaînes devient plus important conduisant à un accroissement de la viscosité. La relation entre cette dernière et la concentration du

polymère dans l'eau de formation du réservoir (saumure) en absence et présence de 1,0% masse et 1,8% masse de Na_2CO_3 à un gradient de vitesse de 2s^{-1} est représentée dans la figure IV.56, l'intérêt pour ce gradient de vitesse (2s^{-1}) sera justifié ultérieurement. On remarque que la tendance de la variation de la viscosité en fonction de la concentration est similaire dans les trois courbes correspondant à une équation polynomiale cubique (IV.10) avec un facteur de corrélation (R^2) supérieur à 0,99.

$$\eta_p(C_p) = \eta_0 + \beta_1 C_p + \beta_2 C_p^2 + \beta_3 C_p^3 \quad (\text{IV.10})$$

η_p et η_0 étant respectivement la viscosité des solutions de polymère et la viscosité de la solution lorsque la concentration du polymère tend vers zéro, C_p : la concentration du polymère en ppm, les paramètres de la courbe de tendance sont représentés par β_1 , β_2 et β_3 qui dépendent de la concentration du sel (Na_2CO_3). Les détails des courbes de tendance pour les trois courbes de la figure IV.56 sont donnés dans le tableau IV.19.

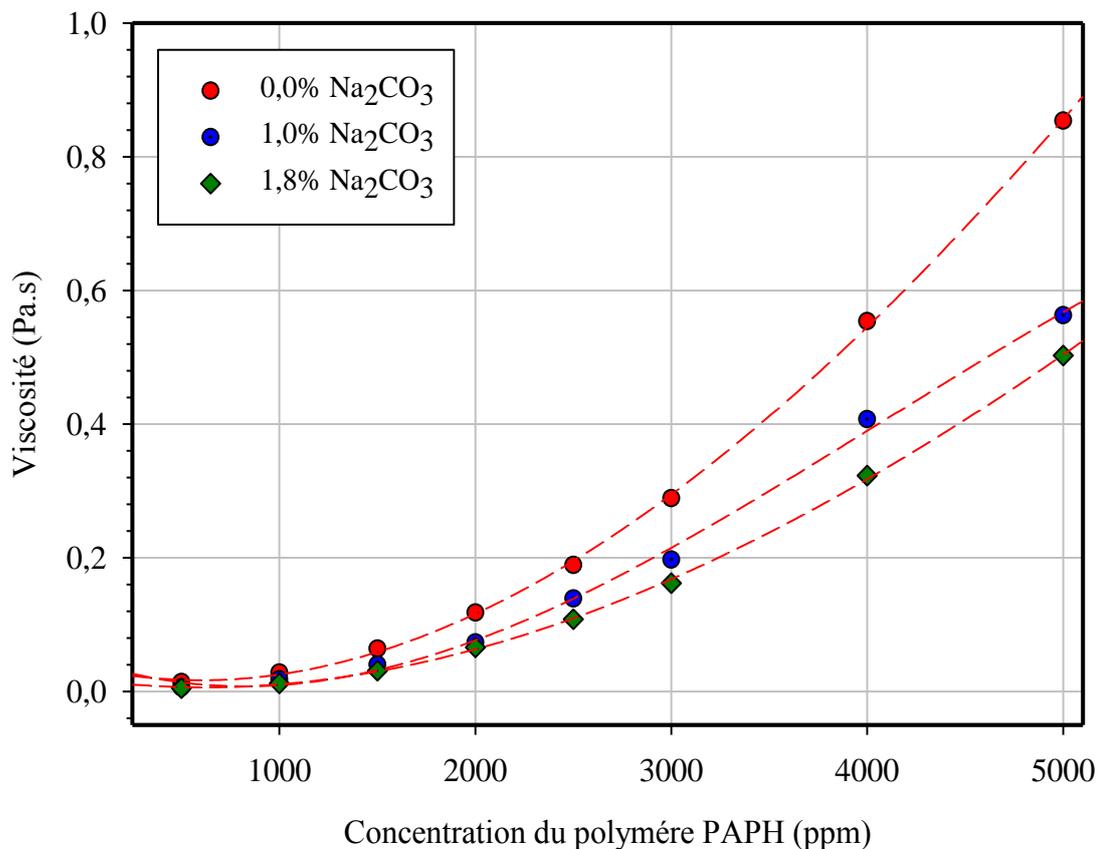


Figure IV.56. Effet de la concentration du polymère PAPH sur la viscosité des formulations en absence et en présence de 1,0% masse et 1,8% masse de Na_2CO_3 à gradient de 2s^{-1} .

Tableau IV.19. Détails des courbes de tendance de la variation de la viscosité en fonction de la concentration de PAPH (0,05 – 0,50% masse) pour 0,0%, 1,0% et 1,8% masse de Na₂CO₃.

| Na ₂ CO ₃ | η_0 (Pa.s) | β_1 | β_2 | β_3 | R ² |
|---------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
| 0,0% masse | $3,60 \times 10^{-2}$ | $-6,61 \times 10^{-5}$ | $5,87 \times 10^{-8}$ | $-2,35 \times 10^{-12}$ | 0,99 |
| 1,0% masse | $4,76 \times 10^{-2}$ | $-1,02 \times 10^{-4}$ | $6,96 \times 10^{-8}$ | $-5,68 \times 10^{-12}$ | 0,99 |
| 1,8% masse | $1,80 \times 10^{-2}$ | $-3,96 \times 10^{-5}$ | $3,36 \times 10^{-8}$ | $-1,24 \times 10^{-12}$ | 0,99 |

La relation IV.10, concorde avec la relation empirique entre la viscosité et la concentration du polymère à un gradient de vitesse fixe comme décrit dans le manuel technique du logiciel UTCHEM [214] spécialisé dans la simulation de la récupération assistée du pétrole par injection chimique. Cette relation est très importante car elle permet d'ajuster la concentration du polymère selon la viscosité désirée à un certain taux de cisaillement sans avoir recours à des mesures répétées. L'un des faits le plus marquant est l'effet de l'ajout de Na₂CO₃ sur la viscosité des solutions de polymère. Afin d'avoir une meilleure appréciation de cet effet, nous avons regroupé les valeurs de la viscosité apparente (2,0 s⁻¹) en fonction de la concentration du polymère PAPH dans le tableau IV.20, avec une saumure en absence et en présence de 1,0% masse et 1,8% masse de Na₂CO₃.

Tableau IV.20. Valeurs de viscosité apparente (Pa.s) pour un gradient de vitesse de 2 s⁻¹ pour différentes formulations avec l'eau de formation en présence de Na₂CO₃ pour différentes concentrations de PAPH.

| PAPH (% masse) | 0% Na ₂ CO ₃ | 1,0% Na ₂ CO ₃ | 1,8% Na ₂ CO ₃ |
|----------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 0,50 | 0,823 | 0,563 | 0,503 |
| 0,40 | 0,554 | 0,407 | 0,323 |
| 0,30 | 0,289 | 0,194 | 0,162 |
| 0,25 | 0,189 | 0,139 | 0,108 |
| 0,20 | 0,118 | 0,073 | 0,066 |
| 0,15 | 0,064 | 0,040 | 0,031 |
| 0,10 | 0,028 | 0,018 | 0,012 |
| 0,05 | 0,014 | 0,006 | 0,005 |

En comparant les valeurs de la viscosité (tableau IV.20), on remarque que l'agent alcalin contribue de manière non-négligeable à la fluidification des solutions de polymère. En effet, pour des formulations de 5000, 2500 et 500ppm de PAPH avec l'eau de formation, la viscosité diminue respectivement de 0,823, 0,189 et 0,014 Pa.s en absence de Na_2CO_3 à 0,563, 0,139 et 0,006 Pa.s en présence de 1,0% masse de Na_2CO_3 pour atteindre 0,523, 0,108 et 0,005 Pa.s pour une concentration de 1,8% masse d'agent alcalin, ce qui correspond à des pertes de viscosité d'une moyenne d'environ de 40%.

L'effet d'un additif chimique (électrolyte) et plus précisément d'agent alcalin tel que Na_2CO_3 sur la viscosité des solutions de polymère PAPH a été abordé dans les travaux de recherche de Abhijit et al. [215]. En résumé, les auteurs concluent que la diminution de la viscosité en présence de Na_2CO_3 est due à la présence des ions Na^+ qui agissent sur la conformation des molécules du polymère PAPH via des interactions électrostatiques au sein du milieu aqueux. Le principal effet des ions de Na^+ est l'effet écran sur la distribution des charges négatives de la molécule du polymère ayant comme conséquence un repliement de la molécule PAPH et une réduction du rayon hydraulique. Rappelons que le rayon hydraulique est le principal facteur qui définit la viscosité des solutions polymérique, plus le rayon hydrodynamique du polymère est élevé et plus la viscosité est grande.

Lors des deux dernières étapes sur les études de comportement de phases ainsi que de la dynamique de la tension interfaciale, nous avons pu établir deux concentrations optimales de Na_2CO_3 pour les deux tensioactifs $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ et $\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$ qui sont respectivement de 1,0 et 1,8% masse, ce qui a motivé notre choix à fixer ces deux concentrations concernant notre approche pour évaluer l'effet de l'agent alcalin sur la viscosité des solutions de polymère. Pour la suite de cette partie, nous évaluerons l'effet des deux surfactants $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ et $\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$ à une concentration de 0,3% masse sur la viscosité des solutions de PAPH. La figure IV.57 représente des mesures de viscosité de quatre différentes formulations Na_2CO_3 (1,8% masse), Na_2CO_3 (1,8% masse)/ $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (0,3% masse), Na_2CO_3 (1,0% masse) et Na_2CO_3 (1,8% masse)/ $\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$ (0,3% masse) pour des concentrations de polymère variant de 0,05 à 0,50% masse.

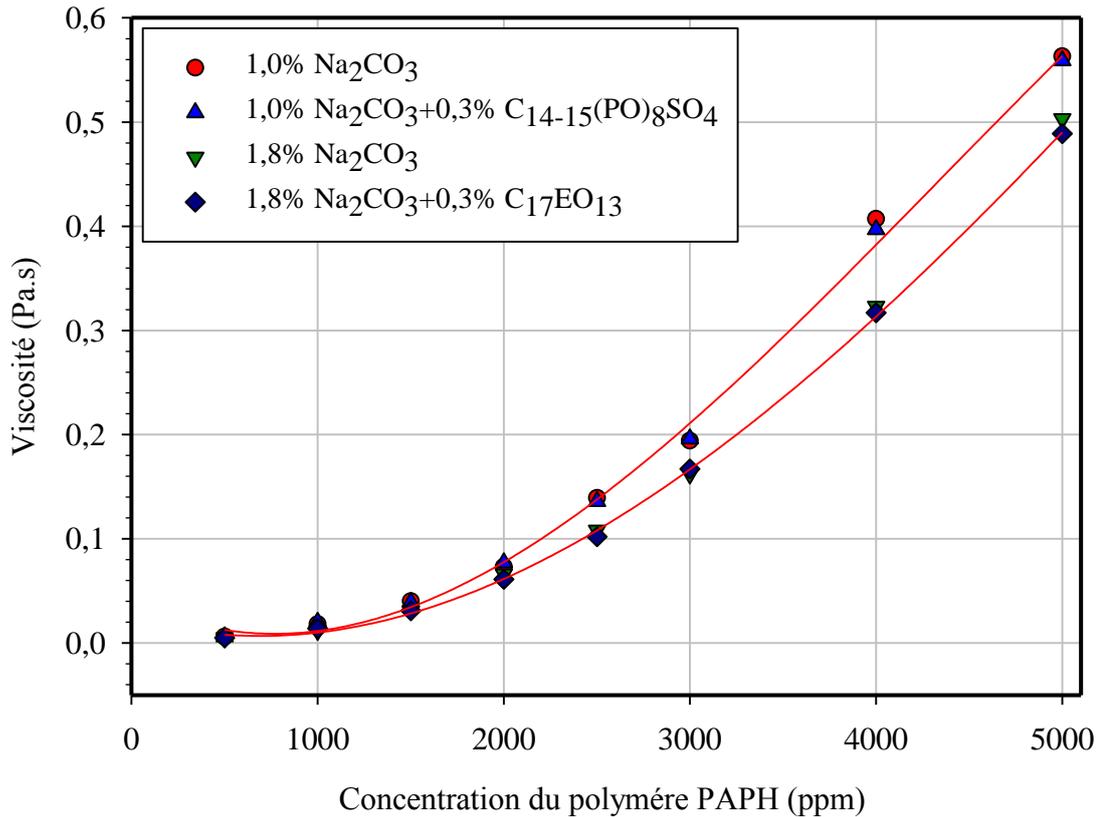


Figure IV.57. Effet de la concentration du polymère PAPH sur la viscosité des formulations en absence et en présence de 0,3% masse des surfactants C₁₇EO₁₃ et C₁₄₋₁₅(PO)₈SO₄ avec de la saumure à 1,0% masse et 1,8% masse de Na₂CO₃.

Selons cette figure (IV.57), on remarque que les deux surfactants C₁₇EO₁₃ et C₁₄₋₁₅(PO)₈SO₄ ne démontrent aucun effet sur la viscosité des solutions de PAPH en présence de carbonate de sodium. Ceci est probablement dû aux faibles concentrations de surfactants (0,3% masse) en comparaison avec celles du Na₂CO₃. De même, la courbe de tendance de la variation de la viscosité en fonction de la concentration du polymère dans le cas des deux formulations Na₂CO₃ (1,8% masse)/C₁₇-EO₁₃ (0,3% masse) et Na₂CO₃ (1,8% masse)-C₁₄₋₁₅(PO)₈SO₄(0,3% masse) satisfait l'équation VI.10 avec un facteur de corrélation (R²) toujours supérieur à 0,99.

D'un point de vue pratique, L'établissement des relations empirique entre la concentration du polymère PAPH et la viscosité des solutions doivent se faire à un gradient de vitesse fixe et qui décrit l'équivalent d'un écoulement du fluide complexe ASP dans le milieu poreux des conditions du réservoir. Dans notre cas, nous avons fixé le gradient de vitesse à 2s⁻¹, ce gradient de vitesse est une propriété caractéristique propre au réservoir que nous avons ciblés dans notre recherche pour un éventuel test pilote, de même que la

viscosité critique qui est fixée à 0,1 Pa.s. Ces données de gradient de vitesse et de viscosité, d'écoulement des optimisations concernant une récupération tertiaire par injection de polymère PAPH préalablement effectués sur le réservoir. Certainement, ces données varient d'un réservoir pétrolifère à un autre, faisant intervenir plusieurs paramètres tel que la porosité, la perméabilité ainsi que la nature de la roche réservoir allant même au type de pompes et d'installation de surfaces.

Au cours de cette section nous avons pu mettre en évidence le caractère pseudo-élastique avec l'effet rhéoépaississant et rhéofluifiant ainsi que l'effet de la concentration du polymère et de l'ajout de Na_2CO_3 sur la viscosité des solutions. Cependant l'objectif a été principalement d'établir des relations empiriques entre la concentration du polymère PAPH et les systèmes Na_2CO_3 (1,8% masse)/ $\text{C}_{17}\text{EO}_{13}$ (0,3% masse) et Na_2CO_3 (1,8% masse)/ $\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{SO}_4$ (0,3% masse) à un gradient de vitesse de 2 s^{-1} afin de déterminer la concentration de polymère pour une viscosité de 0,1 Pa.s pour chaque système et de conduire la phase finale de nos travaux.

IV.6. Évaluations des Performances des Fluides ASP « Core Flood »

La dernière phase de ce chapitre, consiste à faire quantifier le facteur de récupération (FR) additionnel d'huile à partir de carotte de roche de type Sandstone (grès consolidés), par des injections consécutives d'eau de formation de réservoir (saumure) et de fluides complexe ASP ainsi que de solutions de polymères. Le principal but recherché, est d'évaluer et comparer les performances des différents fluides ASP formulées dans les sections précédentes.

Les expériences de déplacement d'huile ont été réalisées sur deux groupes de grès consolidés préalablement saturés en huile contenant majoritairement du Quartz (Chapitre III, matériels et méthodes) que nous noterons A (Berea) et B (Bentheimer). Le premier groupe de roche (A) représente une perméabilité absolue (k_{abs}) moyenne relativement faible (185 - 217mD), le second groupe (B) est d'une perméabilité absolue nettement supérieure (3000 mD). Cette différence entre les roches A et B, nous permettra d'évaluer l'effet de la perméabilité sur le facteur de récupération mais aussi de visualiser le contraste des profils de pressions du front de déplacement lors des différentes séquences d'injection. La schématisation du dispositif sur lequel est effectué les tests de déplacement ainsi que le

protocole expérimental des préparations des carottes (nettoyage, saturation et calcul des perméabilités) sont décrits en détail dans la partie méthodologie et procédure expérimentale (chapitre II).

Les expériences déplacement de l'huile résiduelle sont effectuées en quatre principales étapes :

- 1) la première consiste à injecter un volume de 3 VP de saumure (VP : le volume poreux de la roche) avec un débit d'injection constant de $0,24 \text{ cm}^3/\text{min}$, ce qui équivaut à une vitesse de déplacement frontal de 30 cm/j (1ft/d). Cette séquence d'injection est suivie d'une autre injection de 1,0 VP de saumure avec un débit d'injection de $4 \text{ cm}^3/\text{min}$, soit un total de volume de saumure injecté de 4,0 VP. Ces premières séquences d'injections étant principalement de simuler une récupération secondaire. Le facteur de récupération de cette première séquence est noté FR_1
- 2) La deuxième étape représente la récupération tertiaire avec une injection de 0,3 VP du bouchon ASP. le débit d'injection est de $0,24 \text{ cm}^3/\text{min}$.
- 3) Le bouchon ASP de 0,3 VP est déplacé le long de la roche par trois injections consécutives de solution de polymères de 1,0 VP, 0,7 VP et 0,5 VP à des concentrations massique respectifs de 0,19, 0,14 et 0,09% en polymère. Ces concentrations représentent respectivement des viscosités de 100, 65 et 25 cP à un taux de cisaillement de 2 s^{-1} . Un débit d'injection de $0,24 \text{ cm}^3/\text{min}$ est maintenu pour les différentes injections de solutions de polymères. Le facteur de récupération des séquences d'injection 2 et 3 est Noté FR_{2-3}
- 4) La dernière séquence d'injection se fait par un balayage de la roche avec de la saumure ($\sim 1,5 \text{ VP}$). Le facteur de récupération final est noté FR_F

L'huile récupérée par les différentes injections est collectée dans une burette et la lecture de l'huile résiduelle se fait à chaque 0,05 VP de fluide injecté. L'huile solubilisée dans la phase aqueuse n'est pas comptabilisée. L'effluent final récupéré est placé dans une étuve à 51°C , la lecture finale de l'huile additionnelle récupérée se fait après la stabilisation des phases (24 heures). Les deux formulations ASP injectées dans les roches A et B sont : $\text{Na}_2\text{CO}_3(1,8\%)/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,3\%)/\text{PAPH}(0,25\%)$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3(1,0\%)/\text{C}_{14-15}(\text{PO})\text{SO}_4(0,3\%)/\text{PAPH}(0,20\%)$. Sachant que le carbonate de sodium sera consommé par différentes réactions avec l'huile et la roche (Chapitre I, Section I.5.1) tout au long du

processus de déplacement, nous avons opté pour des concentrations optimales de Na_2CO_3 (région Type III) à une fraction volumique d'huile de 10%. Ceci permettra donc de maintenir le gradient de salinité optimale tel que décrit dans les différentes figures des diagrammes d'activités (Chapitre IV, sections IV.2.2 et IV.2.4). D'autre part, ces formulations ont démontré la plus faible tension interfaciale (de l'ordre de 10^{-3} mN/m). La viscosité des bouchons ASP est maintenue à 100 cP pour un taux de cisaillement de 2 s^{-1} . La concentration du polymère pour chaque formulation est directement obtenue de la figure IV.57. La perméabilité absolue (k_{abs}), la saturation irréductible de la saumure (S_{irw}) et la saturation initiale en huile (S_{io}) pour chaque test (A_1 , A_2 , B_1 et B_2) sont données dans le Tableau IV.21. Les spécificités des bouchons ASP sont reportées dans le Tableau IV.22.

Tableau IV.21. Paramètres de perméabilité et de saturation initiale en saumure et en huile des carottes.

| Tests | A ₁ | A ₂ | B ₁ | B ₂ |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Type de roche | Berea | Berea | Bentheimer | Beintheimer |
| K _{abs} (mD) | 195,8 | 208,3 | 3008,4 | 2976,7 |
| S _{irw} * (%) | 19,1 | 27,27 | 18,27 | 10,9 |
| S _{io} * (%) | 80,9 | 72,73 | 81,73 | 89,1 |

S_{irw}* : Saturation irréductible en eau (saumure), S_{io}* : saturation initiale en huile

Tableau IV.22. Paramètres du bouchon Alcalin-Surfactant-Polymère injecté pour chaque expérience. Les concentrations sont en pourcentage massique.

| Exps | A ₁ | A ₂ | B ₁ | B ₂ |
|--------------------------|--|--|--|--|
| [Na ₂ CO](%) | 1,8 | 1,0 | 1,8 | 1,0 |
| [Surf](%) | C ₁₇ EO ₁₃ (0,3) | C ₁₄₋₁₅ PO ₈ SO ₄ (0,3) | C ₁₇ EO ₁₃ (0,3) | C ₁₄₋₁₅ PO ₈ SO ₄ (0,3) |
| [PAPH](%) | 0,25 | 0,20 | 0,25 | 0,20 |
| Viscosité (cP) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Q (cm ³ /min) | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 |

Les figures IV.58 et IV.59 représentent respectivement les tests de déplacement A₁ et A₂ tel que décrit un peu plus haut. L'injection de 4 VP de saumure résulte en un facteur de récupération (FR₁) quasiment similaire dans les deux tests A₁ et A₁ qui est respectivement de 3,1% et 3,2%. Un plateau du facteur de récupération (FR₁) lors de la récupération secondaire est atteint après une injection de 1,25 VP et 1,75 VP respectivement pour A₁ et A₂, cette production est accompagnée par une désaturation de l'huile résiduelle initialement de 80,9% et 72,5% à 78,5% et 70,4% respectivement pour A₁ et A₂. Dans cette première séquence d'injection (récupération secondaire) le profil de pression est relativement stable dans le cas des deux tests A₁ et A₂ pour un débit d'injection de 0,24 cm³/min (~5,0 psi). Après une augmentation du débit de 0,24 à 0,4 cm³/min (entre 3 VP et 4 VP), une légère augmentation de la pression est observée.

L'injection de 0,3 VP à un débit de 0,24 cm³/min des bouchons ASP dans les figures IV.58 et IV.59 (séquence N°2 dans les figures) est reflété par un pic dans le profil de pression qui est respectivement de 33,5 et 37,6 psi. Ces pics de pression, sont principalement dû à la viscosité des fluides ASP injectés (100 cP) qui est nettement plus élevées que celle de l'eau (0,6 cP). Ces pics de pressions reflètent aussi un bon balayage de la roche autrement dit, le bouchon ASP ne suit pas de chemins préférentielles. Le by-pass est minimisé aussi par la pression de confinement de la roche dans la cellule qui est 1000 psi. A ce stade, aucun effluent en phase aqueuse ou huileuse n'est observé. En effet, le volume du bouchon ASP de 0,3 VP injecté est insuffisant pour percer la section longitudinale totale de la roche. Une production additionnelle en huile est observée après une injection d'environ 0,8 VP d'une solution de polymère (1900 ppm), cette production est accompagnée d'une chute de pression (en anglais : *Oil breakthrough*). Dans les deux tests A₁ et A₂, on remarque une récupération additionnelle en huile continue lors des différentes séquences d'injection de solution de polymère (3, 4, 5). Dans les deux tests, le facteur de récupération finale (FR_F) est atteint à la fin de la 5^{ème} séquence d'injection.

Dans le test de déplacement A₁, un facteur de récupération maximale de 52,7% est atteint à la fin de la 5^{ème} séquence d'injection correspondant à l'injection de 900 ppm de solution de polymère. L'injection de saumure d'environ 1,5 VP (séquence N°6) ne permet aucune récupération additionnelle d'huile. La saturation résiduelle finale en huile est de ~ 0,39. Le facteur de récupération (RF_F) finale estimé à 53,2 % dans le cas du test A₂ ce qui est sensiblement proche de celui du test A₁ par contre la saturation résiduelle finale est de ~ 0,33. D'autre part, le RF_F ainsi que les S_{fo} (S_{fo} pour saturation résiduelle finale en huile)

finaux dans le cas du test A₂ sont atteints à la fin de la 5^{ème} séquence d'injection. Il est intéressant de noter que l'injection de 0,3 VP du bouchon ASP suivi des injection de solutions polymères à contribuer à une récupération additionnelle d'huile (FR₍₂₋₅₎) d'environ 49,69% et 50,0% respectivement pour les tests A₁ et A₂. Une appréciation visuelle de désaturation de l'huile résiduelle des roches de Berea avant et à la fin du processus de déplacement d'huile est donnée dans la figure IV.60.

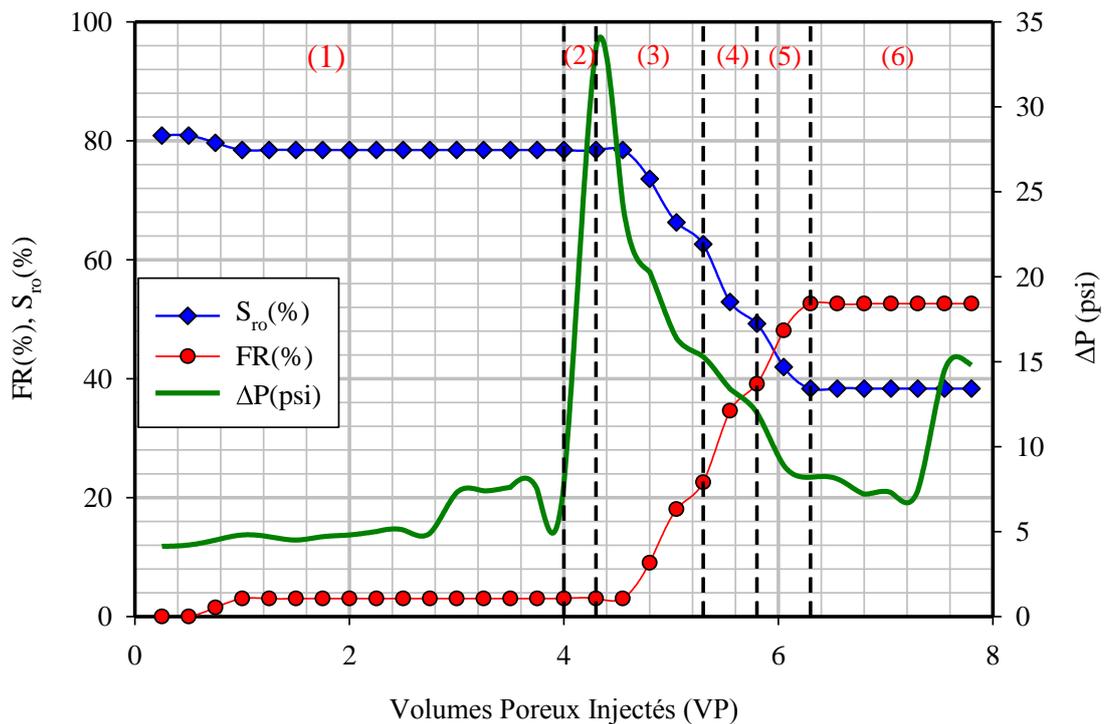


Figure IV.58. Test de déplacement A1 (Berea) : 1-injection de Saumure, 2-injection du bouchon ASP $\text{Na}_2\text{CO}_3(1,8\%)/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,3\%)/\text{PAPH}(0,25\%)$, 3-injection de solution de polymère (0,19%), 4- injection de solution de polymère (0,14%), 5-injection de solution de polymère (0,09%), 6-injection de saumure.

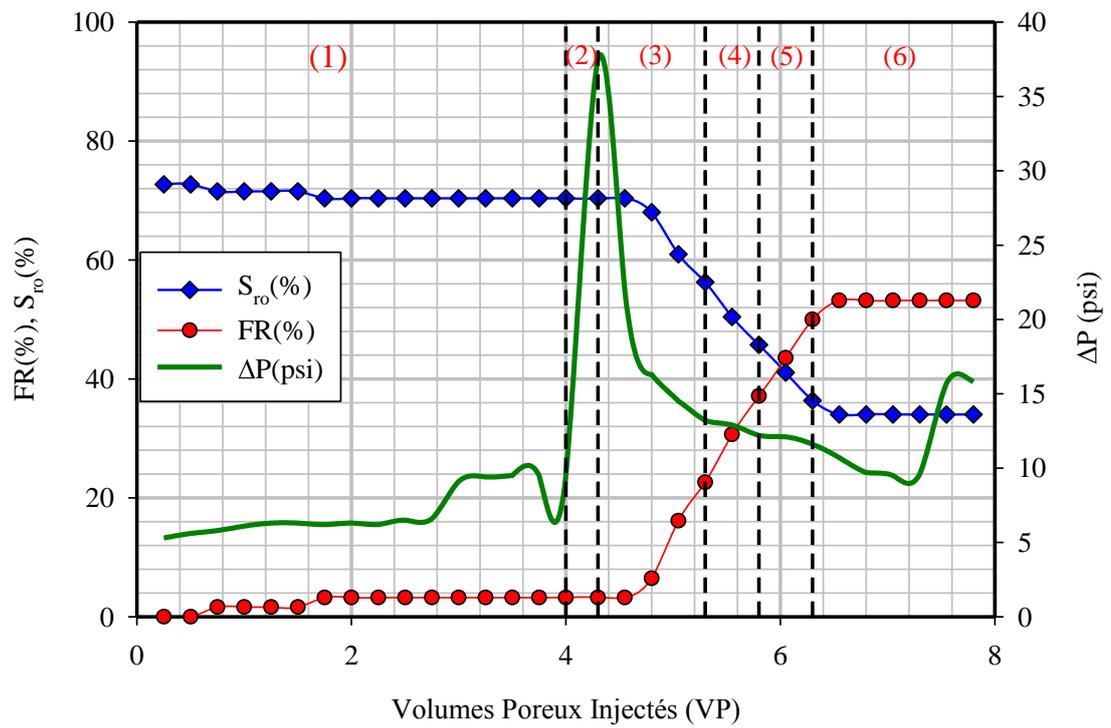


Figure IV.59. Test de déplacement A₂(Berea) : 1-injection de saumure, 2-injection du bouchon ASP Na₂CO₃(1,0%)/C₁₄₋₁₅POSO₄(0,3%)/PAPH(0,20%), 3-injection de solution de polymère (0,19%), 4- injection de solution de polymère (0,14%), 5-injection de solution de polymère (0,09%), 6-injection de saumure.

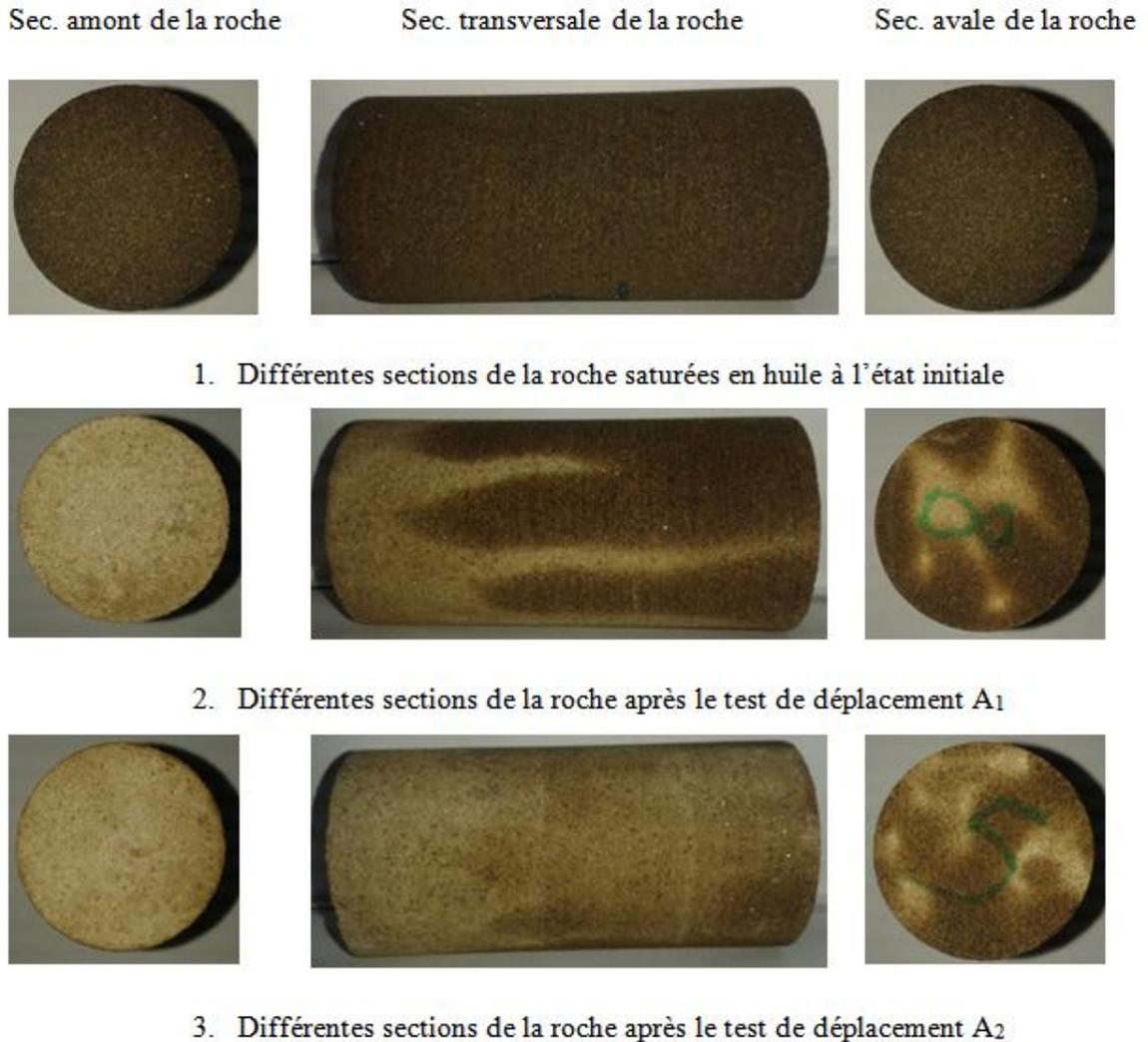


Figure IV.60. Photos de différentes sections de la roche avant et après les tests de déplacement A₁ et A₂.

Selon la figure IV.60, on peut remarquer une nette différence de la roche avant et après avoir subit des injections consécutives de saumure, de solutions ASP et de solutions de polymères. Les sections de bases de la roche (images 2 et 3) représentant l'amont de l'injection sont totalement nettes dans le cas des deux tests A₁ et A₂, cela signifie un déplacement homogène de l'huile résiduelle au niveau de l'amont. Bien que le facteur de récupération finale (RF_F) des tests A₁ et A₂ sont relativement proche (53,2 et 52,7), Une différence de la distribution de l'huile résiduelle sur la longueur transversale des deux roches (A₁ et A₂) est observée. Ceci peut être lié à différents facteurs, tels que les conditions initiales et finales de saturation de l'huile, la nature de la formulation utilisée ou bien lié aux propriétés intrinsèques de la roche (distribution de la granulométrie, chemin préférentiel de l'écoulement du fluide...etc.). D'autre part, il est intéressant de noter que

l'huile résiduelle est surtout localisée au niveau de l'aval de la roche tel qu'il peut être observé au niveau des sections de bases (avales) des roches A₁ et A₂. Enfin, aucun endommagement apparent des carottes de roches à l'issue des deux tests des déplacements (A₁ et A₂) tel qu'un effritement ou des fractures n'est observé. Ceci est corroboré dans les profils de pressions des figures IV.58 et IV.59, où les pressions relatives aux récupérations secondaires dans le cas des tests A₁ et A₂ sont relativement proches aux pressions de la dernière séquence (injection finale de saumure).

Les figures IV.61 et IV.62 représentent les tests de déplacement B₁ et B₂ sure des roche de Bentheimer ayant une perméabilité absolue de ~ 3000 mD. La tendance des courbes des facteurs de récupération, de désaturation de l'huile ainsi que des profils de pression sont sensiblement similaire à celles des figures IV.58 et IV.59. Les facteurs de récupérations finaux (RF_F) sont respectivement de 93,5% et 98,7% pour les tests B₁ et B₂ ce qui est sensiblement plus élevés par rapport aux roches de Berea est dont les perméabilités absolue sont de ~ 200 mD.

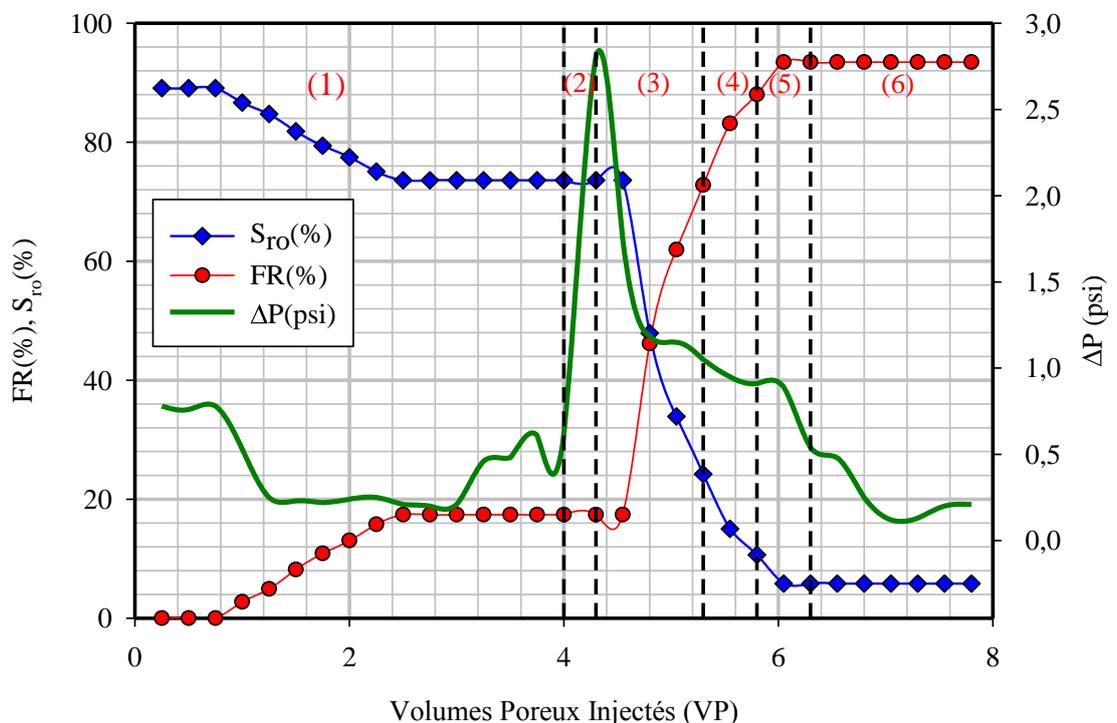


Figure IV.61. Test de déplacement B₁ (Bentheimer) : 1-injection de saumure, 2-injection du bouchon ASP Na₂CO₃(1,8%)/C₁₇EO₁₃(0,3%)/PAPH(0,25%) , 3-injection de solution de polymère (0,19%), 4- injection de solution de polymère (0,14%), 5-injection de solution de polymère (0,09%), 6-injection de saumure.

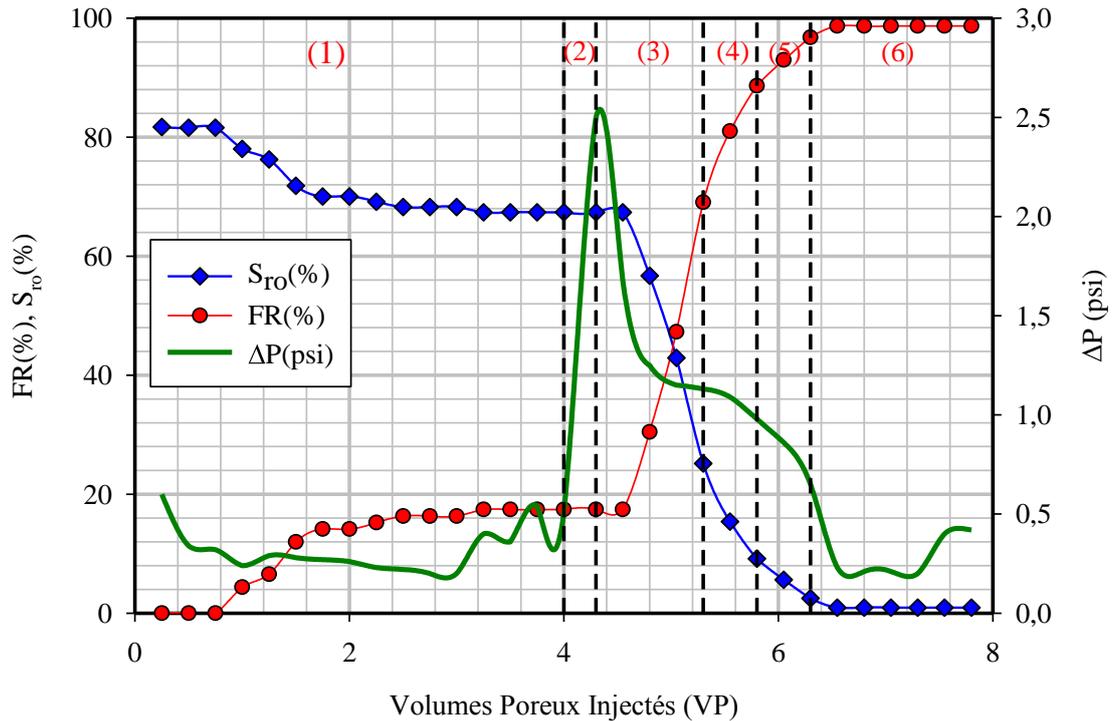


Figure IV.62 Test de déplacement B₂ (Bentheimer) : 1-injection de saumure, 2-injection du bouchon ASP Na₂CO₃(1,0%)/C14-15(PO)SO₄(0,3%)/PAPH(0,20%), 3-injection de solution de polymère (0,19%), 4- injection de solution de polymère (0,14%), 5- injection de solution de polymère (0,009%) 6-injection de saumure.

Ces facteurs de récupérations finaux exceptionnellement élevés des tests B₁ et B₂ résultent en un taux de saturation résiduelle finale (S_{ro}) extrêmement faible qui sont réciproquement de 0,06 et 0,01. La différence du taux de récupération additionnelle de l'huile entre les deux types de roches est reflétée dans les six séquences d'injections. En effet dans le cas du test B₁, le FR_1 est de 17,39% contre 3,1% pour le test A₁ et de 17,41% pour B₂ contre 3,2% pour A₂, notons au passage que les FR_1 pour les tests B₁ et B₂ sont quasiment identiques. D'autre part ; l'injection des formulations ASP suivi des solutions de polymères (séquences de 2-5) est accompagnée d'une récupération additionnelle de 76,1% et 81,3% respectivement pour B₁ et B₂ contre 49,7% et 50,0% pour A₁ et A₂. Par conséquent, les formulations ASP semblent plus performantes dans le cas des roches ayant une perméabilité relativement élevée. Les valeurs des facteurs de récupérations FR ainsi que les saturations en huile pour les tests A₁, A₂, B₁ et B₂ sont compilées dans le tableau IV.23. Le principal mécanisme responsable de cette différence du taux de récupération est certes le fait que les fluides s'écoulent plus aisément dans des perméabilités élevées mais aussi à la différence des rapports de mobilité tel qu'il a été décrit dans le chapitre I entre la phase aqueuse et l'huile. En effet, sachant que la viscosité des fluides ASP et de solution

de polymères est exactement similaires dans le cas des tests A et B, Le rapport de mobilité dans le cas des roches de Bentheimer est nettement plus faible par rapport aux roches de Berea due à la différence de leurs perméabilités, par conséquent le déplacement de l'interface phase aqueuse/phase huileuse est plus homogène et la digitation visqueuse est moindre résultant en un meilleur rendement de production.

Tableau IV.23. Facteurs des récupérations secondaires et tertiaires et saturation résiduelle d'huile initiale et finale des tests de déplacements A₁, A₂, B₁ et B₂

| | S _{io} | FR ₁ | FR ₍₂₋₆₎ | FR _F * | S _{fo} |
|---------------------|-----------------|-----------------|---------------------|-------------------|-----------------|
| Test A ₁ | 0,809 | 3,01% | 49,69% | 52,7% | 0,383 |
| Test A ₂ | 0,727 | 3,22% | 50,0% | 53,22% | 0,34 |
| Test B ₁ | 0,891 | 17,39% | 76,09% | 93,48% | 0,058 |
| Test B ₂ | 0,817 | 17,4% | 81,29% | 98,69% | 0,0094 |

FR_F* : facteur de récupération finale (FR₁+FR₍₂₋₆₎)

La différence de perméabilités entre les deux roches est reflétée aussi par une différence des profils de pression telle qu'illustré dans la figure IV.63. La pression engendrée par la première séquence d'injection (injections de saumure) dans le cas des roches de Bentheimer (0,26 – 0,29 psi) est nettement plus faible que celle des Berea (3 - 5 psi). D'autre part, les pics de pressions relative à l'injection du bouchon ASP (séquence 2 de l'injection) est de l'ordre de 1,0 psi dans le cas des roches de Bentheimer contre ~ 38 psi pour les Berea. Cependant, les profils de pression dans le cas des Berea demeurent acceptables, la limite de pression fixée par l'opérateur étant de 100 psi. Les profils de pression sont aussi un bon indicateur sur un éventuel endommagement de la perméabilité des roches. En effet dans le cas où un endommagement de la roche se produit, on remarquera que la pression à la fin des séquences d'injections est soit supérieure ou inférieure à la première séquence d'injection (supérieur dans le cas d'un bouchage des pores et inférieur dans le cas d'une fracturation de la roche). Comme on peut le remarquer dans la figure IV.63, les profils de pression de la 6^{ème} séquence d'injection est similaire aux profils de pression relatifs à la récupération secondaire dans les quatre cas des tests de déplacement, par conséquent les formulations injectées ne produisent aucun

endommagement sur les roches, cette efficacité est étroitement liée aux bonnes compatibilités des formulations est plus spécialement des agents chimiques avec les conditions des réservoirs (saumure, roche et température).

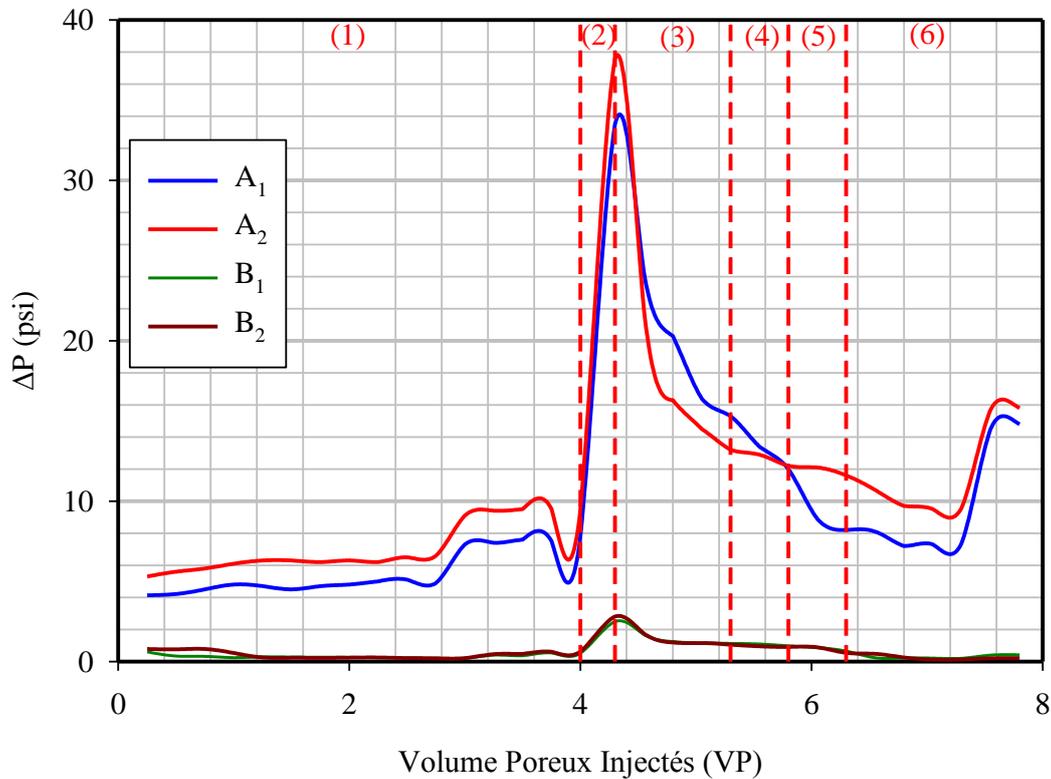


Figure IV.63. Profils de pressions des tests A₁, A₂, B₁ et B₂ durant les différentes séquences d'injections.

Il est important de mentionner que le gisement ciblé dans notre recherche est caractérisé par une perméabilité aux alentours de 2500 – 3500 md autrement dit, les cas de tests de déplacement avec des facteurs de production d'huile supérieur à 90% effectués sur les roches Bentheimer reflètent beaucoup plus le cas réel du réservoir ciblé, d'autre part les pétroles visqueux et lourds se trouvent généralement dans des formations rocheuse de perméabilité supérieur a 1000 mD. Cependant, malgré une perméabilité relativement faible des Berea et une huile relativement visqueuse, l'injection des fluides ASP formulé et optimisé dans nos travaux suivi de quelques injections de solution de polymères c'est traduit par des facteurs de récupération acceptables sans aucun impact sur la perméabilité de la roche.

Les formulations $\text{Na}_2\text{CO}_3(1,8\% \text{ masse})/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,3\% \text{ masse})/\text{PAPH}(0,25\% \text{ masse})$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3(1,0\% \text{ masse})/\text{C}_{14-15}(\text{PO})\text{SO}_4(0,3\% \text{ masse})/\text{PAPH}(0,20\% \text{ masse})$ choisies pour effectuer les tests de déplacements ont démontrées une excellente performance dans le cadre d'une récupération tertiaire avec un potentiel quasiment équivalent étant donné que les facteurs de récupération dans les roches pour chaque type de roche de Bentheimer et Berea sont sensiblement proche (tableau IV.23). Le surfactant est certainement l'agent chimique dont la viabilité économique du procédé dépend, car il est sensiblement plus cher que l'agent alcalin et le polymère, nous noterons que la concentration total de surfactants relative aux volumes poreux de la roche est inférieur à 1% ($C_{\text{Surf}}*\text{VP}=0,3*0,3=0,9\%$) par conséquent la viabilité économique du procédé est largement maintenue.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le principal but des travaux de cette thèse est de développer des fluides complexes alcalin-surfactant-polymère pour une application à la récupération améliorée du pétrole par la méthode chimique. Ces fluides complexes ont été formulés et optimisés dans des conditions de salinité et de température d'un réservoir pétrolifère en déclin de production. Les formulations des fluides complexes ASP ont été élaborées selon un protocole expérimental en cinq principales étapes, allant de la sélection des agents chimiques à la validation des performances des fluides ASP formulés par des tests de récupération d'huile résiduelle. Les séquences du protocole expérimental ont été construites à la lumière d'un état d'art de documents académique et industriels.

Dans le cadre des tests de compatibilité, nous avons remarqué que l'ajout de Na_2CO_3 dans l'eau saumâtre contenant des cations divalents favorisait la formation de complexes insolubles qui se reflètent par des solutions turbides. Le recours à l'ajout du tri-poly-phosphate de sodium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) à l'eau de formation (saumure) a permis d'obtenir des solutions alcalines claires et de garantir la compatibilité du Na_2CO_3 sur une large gamme de concentrations. Cette nouvelle approche est considérée comme une alternative moins coûteuse et techniquement faisable par rapport à l'adoucissement de saumure par procédé membranaire.

La compatibilité des surfactants non-ioniques poly-éthoxylés a été effectuée par des mesures de leurs points de trouble (PT) en fonction de la concentration de Na_2CO_3 . Les surfactants considérés comme compatibles sont ceux dont la température de leurs points de trouble est supérieure à 51 °C sur toute la gamme de concentration de Na_2CO_3 . Ces mesures de point de trouble ont aussi permis de démontrer l'importance de la structure moléculaire sur la compatibilité des tensioactifs dans les conditions du réservoir et d'éliminer ceux dans le PT est inférieur à 51 °C. D'autre part, nous avons mis en évidence la variation linéaire (inversement proportionnelle) du point de trouble des surfactants non-ionique en fonction de la concentration de Na_2CO_3 . En outre, l'augmentation de la concentration du surfactant donne lieu à une diminution relativement faible du point de trouble, par conséquent la concentration du surfactant n'intervient pas sur la compatibilité. La contribution du polymère à la diminution du point de trouble est

négligeable à des concentrations de 0,1% en surfactant, mais l'effet semble être plus soutenu en augmentant la concentration du Surfactant. Par conséquent, le polymère ne constitue pas un compromis sur la compatibilité du système ASP/saumure.

Dans le cas des tests de comportement de phases, Il a été tout d'abord constaté qu'aucune solubilisation d'huile n'est possible dans les mélanges surfactant(synthétique)/huile/saumure. Cependant, La présence simultanée de surfactant synthétique et de carbonate de sodium à des concentrations bien déterminées résulte en un synergisme permettant une solubilisation remarquable de l'huile ainsi que la fluidification de l'interface huile/saumure. Dans notre approche de formulations, le carbonate de sodium joue donc deux rôles principaux ; *i*) favoriser la production de surfactants carboxylique *in-situ*, et *ii*) ajuster la salinité des systèmes.

Selon les différents diagrammes d'activités développés, le comportement de phase est fonction de la nature (anionique, non-ionique), de la structure moléculaire et de la concentration du surfactant synthétique. Les concentrations optimales de Na_2CO_3 pour chaque système dépendent des fractions de brut et donc du rapport surfactant(synthétique)/surfactant(naturel). La gamme de concentration optimale de Na_2CO_3 pour le surfactant anionique poly-propoxylé est nettement plus faible que celle des surfactants non-ioniques poly-éthoxylés. Par ailleurs, il a été observé que la concentration optimale en Na_2CO_3 est réduite par la diminution du degré d'éthoxylation, par conséquent les surfactants les plus hydrophobes représentent une plus grande attractivité technico-économique.

Des mesures de la tension interfaciale (TIF) par la méthode de la goutte tournante (*Spinning Drop*) ont permis de confirmer l'existence de très faible tensions inter-faciales de l'ordre 10^{-3} mN/m dans les régions optimales (type III). Les valeurs de la TIF_{\min} dépendent de la nature et de la structure du surfactant ainsi que du rapport surfactant(synthétique)-surfactant(naturel). Pour les surfactants les plus hydrophobes, les valeurs de la TIF_{\min} de l'ordre de 10^{-3} mN/m correspondent à des concentrations faibles en Na_2CO_3 validant ainsi les résultats de comportement de phases. Par ailleurs, la même variation de la TIF_{\min} et de PT en fonction du nombre d'oxyde d'éthylène est observée, ce qui laisse suggérer une corrélation entre les deux phénomènes. Le polymère permet d'augmenter le temps de transition de la TIF_{\min} .

Les mesures de viscosité en fonction du taux de cisaillement ont permis d'établir des courbes d'écoulements mettant en avant le caractère non-Newtonien des solutions de polymères. Le polyacrylamide hydrosoluble a démontré un excellent pouvoir viscosifiant qui s'est traduit par une augmentation de la viscosité de 0,589 cP (viscosité de la saumure) à 100 cP pour une concentration de 0,19% et pour un taux de cisaillement 2 s^{-1} . La variation de la viscosité en fonction de la concentration du PAPH correspond à une équation de type polynomial cubique. L'effet de la concentration du Na_2CO_3 sur la viscosité des solutions du polymère PAPH est assez important. L'effet des surfactants à des concentrations de 0,3 % est négligeable sur la viscosité des solutions polymériques. Par conséquent il est nécessaire de prendre en considération l'effet du Na_2CO_3 sur la viscosité du PAPH lors de la formulation des fluides complexes

La validation des résultats a été effectuée en dernière étape par des tests de déplacement d'huile résiduelle sur des roches de grès consolidés représentatives de la roche réservoir. Les deux systèmes (fluides ASP) sélectionnés sont ; $\text{Na}_2\text{CO}_3(1,8\%)/\text{C}_{17}\text{EO}_{13}(0,3\%)/\text{PAPH}(0,25\%)$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3(1,0\%)/\text{C}_{14-15}(\text{PO})_8\text{-SO}_3\text{Na}(0,3\%)/\text{PAPH}(0,20\%)$. Le taux de récupération d'huile finale est similaire pour les deux systèmes et pour chaque type de roche correspondant respectivement à $\sim 95\%$ et $\sim 55\%$ pour les Bentheimer et les Berea. Ces résultats finaux démontrent une excellente stratégie de formulations résultant en des fluides complexes très performants tout en maintenant une viabilité économique du processus de récupération améliorée du pétrole par voie chimique du réservoir ciblé dans notre recherche.

Les perspectives dans le domaine de la récupération améliorée du pétrole par voie chimique sont très variées et de nouvelles percées techniques et scientifiques voient continuellement le jour repoussant encore plus les limites de la faisabilité de cette technique. Dans notre travail futur, nous orienterons nos recherches vers des réservoirs pétrolifères ayant des conditions de formation très élevées en salinité et en température avec des perméabilités faibles en essayant d'établir un protocole expérimental approprié. Ces types de réservoirs représentent un nouveau challenge concernant la compatibilité des agents chimiques par conséquent nous porterons un intérêt particulier à de nouveaux agents chimiques innovants afin de contourner la difficulté de ces réservoirs.

REFERENCES

1. Muggeridge, A., Cockin, A., Webb, K., Frampton, H., Collins, I., Moulds, T., & Salino, P. (2014). Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 372(2006), 20120320.
2. Green, D. W., & Willhite, G. P. (1998). *Enhanced oil recovery*. Richardson, Tex.: Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers.
3. Wardlaw, N. C. (1996). Factors affecting oil recovery from carbonate reservoirs and prediction of recovery. *Developments in Petroleum Science*, 44, 867-903.
4. Taber, J. J., Martin, F. D., & Seright, R. S. (1996). EOR screening criteria revisited. In *Symposium on improved oil recovery* (pp. 387-415).
5. Larry, W. (1989). Lake. *Enhanced Oil Recovery*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 7632, 195-197.
6. Lake, L. W., & Venuto, P. B. (1990). A niche for enhanced oil recovery in the 1990s. *Oil & Gas Journal*, 88(17), 62-67.
7. Taber, J. J., Martin, F. D., & Seright, R. S. (1997). EOR screening criteria revisited—Part 1: Introduction to screening criteria and enhanced recovery field projects. *SPE Reservoir Engineering*, 12(03), 189-198.
8. Taber, J. J., Martin, F. D., & Seright, R. S. (1997). EOR screening criteria revisited—part 2: applications and impact of oil prices. *SPE Reservoir Engineering*, 12(03), 199-206.
9. Al-Bahar, M. A., Merrill, R., Peake, W., Jumaa, M., & Oskui, R. (2004, January). Evaluation of IOR potential within Kuwait. In *Abu Dhabi International Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
10. Koottungal, L. (2010). Special Report 2010 worldwide EOR survey. *Oil & Gas Journal*, 108(14), 41-53.
11. Clark, S. R., Pitts, M. J., & Smith, S. M. (1993). Design and application of an alkaline-surfactant-polymer recovery system to the West Kiehl Field. *SPE Advanced Technology Series*, 1(01), 172-179.
12. Sen, R. (2008). Biotechnology in petroleum recovery: the microbial EOR. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 714-724.
13. Bavière, M. (Ed.). (1991). *Basic concepts in enhanced oil recovery processes* (Vol. 33). Springer.
14. Greaser, G. R., & Ortiz, J. R. (2001, January). New Thermal Recovery Technology and Technology Transfer for Successful Heavy Oil Development. In *SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium*. Society of Petroleum Engineers.
15. Blackwell, R. J., Rayne, J. R., & Terry, W. M. (1959, January 1). Factors Influencing the Efficiency of Miscible Displacement. *Petroleum Transaction AIME*, 217, 1-8.
16. Christie, M. A., & Bond, D. J. (1987). Detailed simulation of unstable processes in miscible flooding. *SPE Reservoir Engineering*, 2(04), 514-522.

17. Claridge, E. L. (1972). Prediction of recovery in unstable miscible flooding. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 12(02), 143-155.
18. Stone, P. C., Steinberg, B. G., & Goodson, J. E. (1989). Completion Design for Waterfloods and CO₂ Floods. *SPE Production Engineering*, 4(04), 365-370.
19. Sandiford, B. B. (1964). Laboratory and field studies of water floods using polymer solutions to increase oil recoveries. *Journal of Petroleum Technology*, 16(08), 917-922.
20. Gogarty, W. B., & Tosch, W. C. (1968). Miscible-type waterflooding: oil recovery with micellar solutions. *Journal of Petroleum Technology*, 20(12), 1-407.
21. Hill, H. J., Reisberg, J., & Stegemeier, G. L. (1973). Aqueous surfactant systems for oil recovery. *Journal of petroleum technology*, 25(02), 186-194.
22. Shutang, G., Huabin, L., Zhenyu, Y., Pitts, M. J., Surkalo, H., & Wyatt, K. (1996). Alkaline/surfactant/polymer pilot performance of the West Central Saertu, Daqing oil field. *SPE Reservoir Engineering*, 11(03), 181-188.
23. Vargo, J., Turner, J., Bob, V., Pitts, M. J., Wyatt, K., Surkalo, H., & Patterson, D. (2000). Alkaline-surfactant-polymer flooding of the Cambridge Minnelusa field. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 3(06), 552-558.
24. Stoll, M., Al-Harthy, S. A. A., Van Wunnik, J., & Faber, M. J. (2011, April). Alkaline-surfactant-polymer Flood—From the Laboratory to the Field. In *IOR 2011-16th European Symposium on Improved Oil Recovery*.
25. Wassmuth, F. R., Green, K., Arnold, W., & Cameron, N. (2009). Polymer flood application to improve heavy oil recovery at East Bodo. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 48(02), 55-61.
26. Let, M. S., Priscilla, K., Manichand, R. N., & Seright, R. S. (2012, January). Polymer Flooding a~ 500-cp Oil. In *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers. SPE Improved Oil Recovery Symposium, 14-18 April, Tulsa, Oklahoma, USA, SPE-154567-MS
27. Dong, M., Wu, Y., & Li, A. (2011, January). Sweep efficiency improvement by alkaline flooding for pelican lake heavy oil. In *Canadian Unconventional Resources Conference*. Society of Petroleum Engineers. Canadian Unconventional Resources Conference, 15-17 November, Calgary, Alberta, Canada. SPE-148971-MS
28. Chang, H. L. (2013). ASP Process and Field Results. *Enhanced Oil Recovery: Field Case Studies*, ed. J. Sheng, 203-249.
29. Levitt, D., Jackson, A., Heinson, C., Britton, L. N., Malik, T., Dwarakanath, V., & Pope, G. A. (2006, January). Identification and evaluation of high-performance EOR surfactants. In *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*. Society of Petroleum Engineers.
30. Hirasaki, G. J., Miller, C. A., & Puerto, M. (2008, January). Recent advances in surfactant EOR. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
31. Miller, C. A., & Neogi, P. (1985). Interracial Phenomena. *Surfactant Sci Ser*.
32. Guyon, E., Hulin, J. P., Petit, L., & de Gennes, P. G. (2001). *Hydrodynamique physique*. Les Ulis: EDP sciences.

33. Thomas, S., & Ali, S. F. (1999). Status and assessment of chemical oil recovery methods. *Energy sources*, 21(1-2), 177-189.
34. Foster, W. R. (1973). A low-tension waterflooding process. *Journal of Petroleum Technology*, 25(02), 205-210.
35. Melrose, J. C. (1974). Role of capillary forces in determining microscopic displacement efficiency for oil recovery by waterflooding. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 13(04).
36. Craig, F. F. (1971). *The reservoir engineering aspects of waterflooding* (Vol. 3, pp. 45-47). HL Doherty Memorial Fund of AIME. Craig, F. F. (1971). *The reservoir engineering aspects of waterflooding* (Vol. 3). Society of Petroleum Engineers.
37. Amott, E. (1959). Observations relating to the wettability of porous rock.
38. Anderson, W. (1986). Wettability literature survey-part 2: Wettability measurement. *Journal of Petroleum Technology*, 38(11), 1-246.
39. Anderson, W. G. (1987). Wettability literature survey-part 4: Effects of wettability on capillary pressure. *Journal of Petroleum Technology*, 39(10), 1-283.
40. Anderson, W. G. (1987). Wettability literature survey part 5: the effects of wettability on relative permeability. *Journal of Petroleum Technology*, 39(11), 1-453.
41. Morrow, N. R. (1990). Wettability and its effect on oil recovery. *Journal of Petroleum Technology*, 42(12), 1-476.
42. Jadhunandan, P. P., & Morrow, N. R. (1995). Effect of wettability on waterflood recovery for crude-oil/brine/rock systems. *SPE reservoir engineering*, 10(01), 40-46.
43. Anderson, G. A. (2006). *Simulation of chemical flood enhanced oil recovery processes including the effects of reservoir wettability* (Doctoral dissertation, University of Texas at Austin).
44. Delshad, M., Bhuyan, D., Pope, G. A., & Lake, L. W. (1986, January). Effect of capillary number on the residual saturation of a three-phase micellar solution. In *SPE Enhanced Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers.
45. Cheng, K. H. (1986, January). Chemical consumption during alkaline flooding: a comparative evaluation. In *SPE Enhanced Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers.
46. Burk, J. H. (1987). Comparison of sodium carbonate, sodium hydroxide, and sodium orthosilicate for EOR. *SPE Reservoir Engineering*, 2(01), 9-16.
47. Liu, S. (2008). Alkaline Surfactant Polymer enhanced oil recovery process. *Dissertation Abstracts International*, 69(04).
48. DeZabala, E. F., Vislocky, J. M., Rubin, E., & Radke, C. J. (1982). A chemical theory for linear alkaline flooding. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 22(02), 245-258.
49. Ramakrishnan, T. S., & Wasan, D. T. (1983). A model for interfacial activity of acidic crude oil/caustic systems for alkaline flooding. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 23(04), 602-612.
50. Shuler, P. J., Kuehne, D. L., & Lerner, R. M. (1989). Improving chemical flood efficiency with micellar/alkaline/polymer processes. *Journal of petroleum technology*, 41(01), 80-88.

51. Seifert, W. K., & Howells, W. G. (1969). Interfacially active acids in a California crude oil. Isolation of carboxylic acids and phenols. *Analytical chemistry*, 41(4), 554-562.
52. Farmanian, P. A., Davis, N., Kwan, J. T., Weinbrandt, R. M., & Yen, T. F. (1979). Participation of selective native, petroleum fraction in alkaline-water flooding. In *ACS Symposium Ser* (Vol. 91, pp. 103-115).
53. Jennings Jr, H. Y. (1975). A study of caustic solution-crude oil interfacial tensions. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 15(03), 197-202.
54. Minssieux, L. (1977). Waterflood improvements by means of alkaline water. *Enhanced Oil Recovery by Displacement with Saline Solutions*.
55. Sheng, J. (Ed.). (2013). *Enhanced oil recovery field case studies*. Gulf Professional Publishing.
56. Manrique, E., De Carvajal, G., Anselmi, L., Romero, C., & Chacón, L. (2000, January). Alkali/surfactant/polymer at VLA 6/9/21 field in Maracaibo Lake: experimental results and pilot project design. In *SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers.
57. Borwankar, R. P., & Wasan, D. T. (1986). Dynamic interfacial tensions in acidic crude oil/caustic systems. Part I: A chemical diffusion-kinetic model. *AIChE journal*, 32(3), 455-466.
58. Jennings Jr, H. Y., Johnson Jr, C. E., & McAuliffe, C. D. (1974). A caustic waterflooding process for heavy oils. *Journal of Petroleum Technology*, 26(12), 1-344.
59. Cooke Jr, C. E., Williams, R. E., & Kolodzie, P. A. (1974). Oil recovery by alkaline waterflooding. *Journal of petroleum technology*, 26(12), 1-365.
60. Qutubuddin, S., Miller, C. A., & Fort, T. (1984). Phase behavior of pH-dependent microemulsions. *Journal of colloid and interface science*, 101(1), 46-58.
61. Wagner, O. R., & Leach, R. O. (1959). Improving oil displacement efficiency by wettability adjustment. *Transactions of the AIME*, 216(01), 65-72.
62. Emery, L. W., Mungan, N., & Nicholson, R. W. (1970). Caustic slug injection in the Singleton field. *Journal of Petroleum Technology*, 22(12), 1-569.
63. Ehrlich, R., & Wygal Jr, R. J. (1977). Interrelation of crude oil and rock properties with the recovery of oil by caustic waterflooding. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 17(04), 263-270.
64. Olsen, D. K., Hicks, M. D., Hurd, B. G., Sinnokrot, A. A., & Sweigart, C. N. (1990, January). Design of a novel flooding system for an oil-wet Central Texas carbonate reservoir. In *SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers.
65. Somerton, W. H., & Radke, C. J. (1983). Role of clays in the enhanced recovery of petroleum from some California sands. *Journal of Petroleum Technology*, 35(03), 643-654.
66. Nelson, R. C., & Pope, G. A. (1978). Phase relationships in chemical flooding. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 18(05), 325-338.
67. Sheng, J. (2010). *Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice*. Gulf Professional Publishing.

68. Reisberg, J., & Doscher, T. M. (1956). Interfacial phenomena in crude oil-water systems. *Producers monthly*, 21(1), 43-50.
69. Gogarty, W. B. (1977). Oil recovery with surfactants: history and a current appraisal. *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, 27-54.
70. Novosad, J., Maini, B., & Batycky, J. (1982). A study of surfactant flooding at high salinity and hardness. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 59(10), 833A-839A.
71. Holm, L. W. (1982). CO₂ flooding: its time has come. *Journal of Petroleum Technology*, 34(12), 2-739.
72. Bavière, M. (Ed.). (1991). *Basic concepts in enhanced oil recovery processes* (Vol. 33). Springer.
73. Austad, T., & Milner, J. (2000). Surfactant flooding in enhanced oil recovery. *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, 203-249.
74. Berger, P. D., & Lee, C. H. (2002, January). Ultra-low concentration surfactants for sandstone and limestone floods. In *SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers.
75. Levitt, D. B. (2006). Experimental evaluation of high performance EOR surfactants for a dolomite oil reservoir. *These de doctorat, University of Texas*, 103.
76. Zolotukhin, A. B., & Ursin, J. R. (2000). *Introduction to petroleum reservoir engineering*. Norwegian Academic Press (HóyskoleForlaget).
77. Healy, R. N., & Reed, R. L. (1974). Physicochemical Aspects of Microemulsion Flooding. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 14(05), 491-501.
78. Rosen, M. J. (1988). *Surfactants and Interfacial Phenomena 1978*. Wiley-Interscience, New York, 5-6.
79. Fendler, J. H., & Fendler, E. J. (1975). *Catalysis in micellar and macromolecular chemistry*. Academic, New York.
80. Menger, F. M., & Doll, D. W. (1984). On the structure of micelles. *Journal of the American Chemical Society*, 106(4), 1109-1113.
81. Tanford, C. (1980). *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes 2d Ed*. J. Wiley.
82. Manojlović, J. Ž. (2012). The Krafft temperature of surfactant solutions. *Thermal Science*, 16(suppl. 2), 631-640.
83. Gu, T., & Sjöblom, T. J. (1991). Empirical Relationships between the Krafft Points and the. *Acta Chemica Scandinavica*, 45, 762-765.
84. Chen, L., Li, Y., & Xie, H. (2008). Effects of Spacer Chain Length and Additives on Solution Properties of Cationic Gemini Surfactant. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29(8), 1098-1102.
85. Shinoda, K., Yamaguchi, N., & Carlsson, A. (1989). Physical meaning of the Krafft point: observation of melting phenomenon of hydrated solid surfactant at the Krafft point. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(20), 7216-7218.

86. Nakayama, H., Shinoda, K., & Hutchinson, E. (1966). The Effect of Added Alcohols on the Solubility and the Krafft Point of Sodium Dodecyl Sulfate. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(11), 3502-3504.
87. Tsujii, K., Saito, N., & Takeuchi, T. (1980). Krafft points of anionic surfactants and their mixtures with special attention to their applicability in hard water. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(18), 2287-2291.
88. Akita, S., & Takeuchi, H. (1996). Equilibrium distribution of aromatic compounds between aqueous solution and coacervate of nonionic surfactants. *Separation science and technology*, 31(3), 401-412.
89. Frankewich, R. P., & Hinze, W. L. (1994). Evaluation and optimization of the factors affecting nonionic surfactant-mediated phase separations. *Analytical chemistry*, 66(7), 944-954.
90. Donbrow, M., & Azaz, E. (1976). Solubilization of phenolic compounds in nonionic surface-active agents. II. Cloud point and phase changes in solubilization of phenol, cresols, xylenols, and benzoic acid. *Journal of Colloid And Interface Science*, 57(1), 20-27.
91. Hinze, W. L., & Pramauro, E. (1993). A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions): theory and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 24(2), 133-177.
92. Kaoru, T. (1998). Surface Activity: Principles Phenomena and Application. 21-22.
93. Aoudia, M., & Rodgers, M. A. J. (2003). Photoprocesses in AOT reverse micelles containing metalloporphyrins and oligopeptides. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(25), 6194-6207.
94. Healy, R. N., Reed, R. L., & Carpenter Jr, C. W. (1975). A Laboratory Study of Microemulsion Flooding (includes associated papers 6395 and 6396). *Society of Petroleum Engineers Journal*, 15(01), 87-103.
95. Salager, J. L., Morgan, J. C., Schechter, R. S., Wade, W. H., & Vasquez, E. (1979). Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 19(02), 107-115.
96. Larry, W. (1989). Lake. Enhanced Oil Recovery. *Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey*, 7632, 195-197.
97. Bourrel, M., & Schechter, R. S. (2010). *Microemulsions and related systems: formulation, solvency, and physical properties*. Editions Technip. 54-55
98. Sim, S. S. K., Wassmuth, F. R., & Bai, J. J. (2014, June). Identification of Winsor Type III Micro-emulsion for Chemical EOR of Heavy Oil. In *SPE Heavy Oil Conference-Canada*. Society of Petroleum Engineers.
99. Zhang, J., Ravikiran, R., Freiberg, D., & Thomas, C. P. (2012, January). ASP Formulation Design for Heavy Oil. In *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers. SPE Improved Oil Recovery Symposium, 14-18 April, Tulsa, Oklahoma, USA. SPE-153570-MS
100. Kumar, R., & Mohanty, K. K. (2010, January). ASP flooding of viscous oils. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers. SPE

Annual Technical Conference and Exhibition, 19-22 September, Florence, Italy. SPE-135265-MS

101. Huh, C. (1979). Interfacial tensions and solubilizing ability of a microemulsion phase that coexists with oil and brine. *Journal of Colloid and Interface Science*, 71(2), 408-426.
102. Aoudia, M., Wade, W. H., & Weerasooriya, V. (1995). Optimum microemulsions formulated with propoxylated guerbet alcohol and propoxylated tridecyl alcohol sodium sulfates. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 16(2), 115-135.
103. Winsor, P. A. (1954). *Solvent properties of amphiphilic compounds*. Butterworths Scientific Publications.
104. Healy, R. N., Reed, R. L., & Stenmark, D. G. (1976). Multiphase microemulsion systems. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 16(03), 147-160.
105. Healy, R. N., & Reed, R. L. (1977). Immiscible microemulsion flooding. *Society Of Petroleum Engineers Journal*, 17(02), 129-139.
106. Huh, C. (1979). Interfacial tensions and solubilizing ability of a microemulsion phase that coexists with oil and brine. *Journal of Colloid and Interface Science*, 71(2), 408-426.
107. Aoudia, M., Wade, W. H., & Weerasooriya, V. (1995). Optimum microemulsions formulated with propoxylated guerbet alcohol and propoxylated tridecyl alcohol sodium sulfates. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 16(2), 115-135.
108. Hadji, M., Al-Rubkhi, A., Al-Maamari, R. S., & Aoudia, M. (2015). Surfactant (in situ)–Surfactant (Synthetic) Interaction in Na₂CO₃/Surfactant/Acidic Oil Systems for Enhanced Oil Recovery: Its Contribution to Dynamic Interfacial Tension Behavior. *Journal of Surfactants and Detergents*, 18(5), 761-771.
109. Abe, M., Schechter, D., Schechter, R. S., Wade, W. H., Weerasooriya, U., & Yiv, S. (1986). Microemulsion formation with branched tail polyoxyethylene sulfonate surfactants. *Journal of colloid and interface science*, 114(2), 342-356.
110. Maerker, J. M., & Gale, W. W. (1992). Surfactant flood process design for Loudon. *SPE reservoir engineering*, 7(01), 36-44.
111. Liu, S., Zhang, D., Yan, W., Puerto, M., Hirasaki, G. J., & Miller, C. A. (2008). Favorable attributes of alkaline-surfactant-polymer flooding. *SPE Journal*, 13(01), 5-16.
112. Levitt, D., Jackson, A., Heinson, C., Britton, L. N., Malik, T., Dwarakanath, V., & Pope, G. A. (2006, January). Identification and evaluation of high-performance EOR surfactants. Society of Petroleum Engineers. SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, 22-26 April, Tulsa, Oklahoma, USA. SPE-100089-MS
113. Talley, L. D. (1988). Hydrolytic stability of alkylethoxy sulfates. *SPE Reservoir Engineering*, 3(01), 235-242.
114. Barnes, J. R., Dirkzwager, H., Smit, J., Smit, J., On, A., Navarrete, R. C., ... & Buijse, M. A. (2010, January). Application of internal olefin sulfonates and other surfactants to

- EOR. Part 1: Structure-Performance relationships for selection at different reservoir conditions. Society of Petroleum Engineers. SPE Improved Oil Recovery Symposium, 24-28 April, Tulsa, Oklahoma, USA. SPE-129766-MS
115. Barnes, J. R., Smit, J., Smit, J., Shpakoff, G., Raney, K. H., & Puerto, M. (2008, January). Development of surfactants for chemical flooding at difficult reservoir conditions. Society of Petroleum Engineers. SPE Symposium on Improved Oil Recovery, 20-23 April, Tulsa, Oklahoma, USA. SPE-113313-MS
 116. Zhao, P., Jackson, A., Britton, C., Kim, D. H., Britton, L. N., Levitt, D., & Pope, G. A. (2008, January). Development of high-performance surfactants for difficult oils. Society of Petroleum Engineers. SPE Symposium on Improved Oil Recovery, 20-23 April, Tulsa, Oklahoma, USA. SPE-113432-MS
 117. Puerto, M., Hirasaki, G. J., Miller, C. A., & Barnes, J. R. (2012). Surfactant systems for EOR in high-temperature, high-salinity environments. *SPE Journal*, 17(01), 11-19.
 118. Adams, W. T., & Schievelbein, V. H. (1987). 12686-Surfactant Flooding Carbonate Reservoirs. *SPE Reservoir Engineering*, 2(04), 619-626.
 119. Al-Rubkhi, A. A., Karimi, M., Hadji, M., Al-Maamari, R. S., & Aoudia, M. (2016, March). Low Tension Water Flood (LTWF) for Enhanced Oil Recovery in a Tight Carbonate Oilfield. In *SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia*. Society of Petroleum Engineers. SPE-179822-MS
 120. Al-Faraji, S., Al-Maamari, R. S., & Aoudia, M. (2015). Sodium Alkyl Ether Sulfonates (SAES): Dual Anionic-Nonionic Behavior in Synthetic Brine Having High Salinity and Hardness. *Journal of Surfactants and Detergents*, 18(1), 113-121.
 121. Williams, P. A. Handbook of Industrial Water Soluble Polymers.
 122. Zirnsak, M. A., & Boger, D. V. (1998). Axisymmetric entry flow of semi-dilute xanthan gum solutions: prediction and experiment. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 79(2), 105-136.
 123. Kohler, N., & Chauveteau, G. (1981). Xanthan polysaccharide plugging behavior in porous media-preferential use of fermentation broth. *Journal of Petroleum Technology*, 33(02), 349-358.
 124. Nasr-El-Din, H. A., Hawkins, B. F., & Green, K. A. (1991, January). Viscosity behavior of alkaline, surfactant, polyacrylamide solutions used for enhanced oil recovery. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers. SPE-21028-MS
 125. Lee, S., Kim, D. H., Huh, C., & Pope, G. A. (2009, January). Development of a comprehensive rheological property database for EOR polymers. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers. SPE-124798-MS
 126. Al-Muntasheri, G. A., Nasr-El-Din, H. A., & Zitha, P. L. (2008). Gelation kinetics and performance evaluation of an organically crosslinked gel at high temperature and pressure. *SPE Journal*, 13(03), 337-345.
 127. Kurenkov, V. F., Hartan, H. G., & Lobanov, F. I. (2001). Alkaline hydrolysis of polyacrylamide. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74(4), 543-554.

128. Muller, G. (1981). Thermal stability of high-molecular-weight polyacrylamide aqueous solutions. *Polymer Bulletin*, 5(1), 31-37.
129. Levitt, D., & Pope, G. A. (2008, January). Selection and screening of polymers for enhanced-oil recovery. In *SPE Symposium on Improved Oil Recovery*. Society of Petroleum Engineers. SPE-113845-MS
130. Zaitoun, A., & Potie, B. (1983, January). Limiting conditions for the use of hydrolyzed polyacrylamides in brines containing divalent ions. In *SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium*. Society of Petroleum Engineers. SPE-11785-MS
131. Wang, Y., & Liu, H. (2006, January). Commercial Success of Polymer Flooding Application in Daqing Oilfield--Lessons Learned. In *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers. SPE-100855-MS
132. Wang, D., Sun, Y., Wang, Y., & Tang, X. (2002, January). Producing More Than 75% of Daqing Oil Field's Production by IOR, What Experiences Have Been Learnt?. In *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
133. Wang, Y., Zhao, F., & Bai, B. (2010, January). Optimized surfactant IFT and polymer viscosity for surfactant-polymer flooding in heterogeneous formations. In *SPE improved oil recovery symposium*. Society of Petroleum Engineers.
134. Pu, H. (2009, January). An update and perspective on field-scale chemical floods in Daqing oilfield, China. In *SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference*. Society of Petroleum Engineers.
135. Wang, D., Seright, R. S., Shao, Z., & Wang, J. (2008). Key aspects of project design for polymer flooding at the Daqing Oilfield. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 11(06), 1-117.
136. Needham, R. B., & Doe, P. H. (1987). Polymer flooding review. *Journal of Petroleum Technology*, 39(12), 1-503.
137. Seright, R. S., Seheult, J. M., & Talashek, T. (2008, January). Injectivity characteristics of EOR polymers. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
138. Osterloh, W. T., & Law, E. J. (1998, January). Polymer Transport and Rheological Properties for Polymer Flooding in the North Sea. In *SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers.
139. BALL, J. T., & SURKALO, H. (1990). A new variation of chemical EOR and its economic potential: the ASP process. *Energy sources*, 12(2), 121-130.
140. Pitts, M. J., Dowling, P., Wyatt, K., Surkalo, H., & Adams, K. C. (2006, January). Alkaline-surfactant-polymer flood of the Tanner Field. In *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*. Society of Petroleum Engineers.
141. Pratap, M., & Gauma, M. S. (2004, January). Field Implementation of Alkaline-Surfactant-Polymer (ASP) Flooding: A maiden effort in India. In *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
142. Demin, W., Zhenhua, Z., Jiecheng, C., Jingchun, Y., Shutang, G., & Li, L. (1997). Pilot test of alkaline surfactant polymer flooding in Daqing oil field. *SPE Reservoir Engineering*, 12(04), 229-233.

143. Qi, Q., Gu, H., Li, D., & Dong, L. (2000, January). The pilot test of ASP combination flooding in Karamay oil field. In *International Oil and Gas Conference and Exhibition in China*. Society of Petroleum Engineers.
144. Li, H., Liao, G., Han, P., Yang, Z., Wu, X., Chen, G., ... & Jin, P. (2003, January). Alkline/surfactant/polymer (asp) commercial flooding test in central xing2 area of daqing oilfield. In *SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific*. Society of Petroleum Engineers.
145. Yang, X., Liao, G., Han, P., Yang, Z., & Yao, Y. (2003, January). An extended field test study on alkaline-surfactant-polymer flooding in Beiyidianxi of Daqing Oilfield. In *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
146. Chang, H. L., Zhang, Z. Q., Wang, Q. M., Xu, Z. S., Guo, Z. D., Sun, H. Q., ... & Qiao, Q. (2006). Advances in polymer flooding and alkaline/surfactant/polymer processes as developed and applied in the People's Republic of China. *Journal of petroleum technology*, 58(02), 84-89.
147. Delshad, M., Najafabadi, N. F., Anderson, G., Pope, G. A., & Sepehrnoori, K. (2009). Modeling wettability alteration by surfactants in naturally fractured reservoirs. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 12(03), 361-370.
148. Katsanis, E. P., Krumrine, P. H., & Falcone Jr, J. S. (1983, January). Chemistry of precipitation and scale formation in geological systems. In *SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium*. Society of Petroleum Engineers.
149. Han, M., AlSofi, A., Fuseni, A., Zhou, X., & Hassan, S. (2013, March). Development of chemical EOR formulations for a high temperature and high salinity carbonate reservoir. In *IPTC 2013: International Petroleum Technology Conference*.
150. Wang, D., Zhang, J., Meng, F., Liu, H., Li, L., Han, B., & Qi, L. (1995, January). Commercial Test of Polymer Flooding in Daqing Oil Field Daqing petroleum Administrative Bureau. In *International Meeting on Petroleum Engineering*. Society of Petroleum Engineers.
151. Guo, W. K., Cheng, J. J., & Liao, G. Z. (2002). Present situation and direction of tertiary recovery technique in the future in Daqing Oilfield. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 21(3), 1-7.
152. Pandey, A., Beliveau, D., Suresh Kumar, M., Pitts, M. J., & Qi, J. (2008, January). Evaluation of Chemical Flood Potential for Mangala Field, Rajasthan, India-Laboratory Experiment Design and Results. In *International Petroleum Technology Conference*. International Petroleum Technology Conference.
153. Pandey, A., Beliveau, D., Corbishley, D. W., & Suresh Kumar, M. (2008, January). Design of an ASP pilot for the Mangala field: laboratory evaluations and simulation studies. In *SPE Indian Oil and Gas Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
154. Wang, D., Dong, H., Lv, C., Fu, X., & Nie, J. (2009). Review of practical experience by polymer flooding at Daqing. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 12(03), 470-476.
155. Gao, S., Li, H., & Li, H. (1995). Laboratory investigation of combination of alkaline-surfactant-polymer for Daqing EOR. *SPE Reservoir Engineering*, 10(03), 194-197.

156. Verkruyse, L. A., & Salter, S. J. (1985, January). Potential use of nonionic surfactants in micellar flooding. In *SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium*. Society of Petroleum Engineers.
157. Sheng, J. J. (2014). A comprehensive review of alkaline–surfactant–polymer (ASP) flooding. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 9(4), 471-489.
158. Donaldson, E. C., & Crocker, M. E. (1980). *Characterization of the crude oil polar compound extract* (No. DOE/BETC/RI-80/5). Department of Energy, Bartlesville, OK (USA). Bartlesville Energy Technology Center.
159. Zhu, Y., Hou, Q., Liu, W., Ma, D., & Liao, G. Z. (2012, January). Recent progress and effects analysis of ASP flooding field tests. In *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers.
160. Nelson, R. C., Lawson, J. B., Thigpen, D. R., & Stegemeier, G. L. (1984, January). Cosurfactant-enhanced alkaline flooding. In *SPE Enhanced Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers.
161. Bae, J. H., & Petrick, C. B. (1977). Adsorption/retention of petroleum sulfonates in Berea cores. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 17(05), 353-357.
162. Hawkins, B. F., Taylor, K. C., & Nasr-El-Din, H. A. (1994). Mechanisms of Surfactant And Pollymer Enhanced Alkaline Flooding: Application to David Lloydminster And Wainwright Sparky Fields. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 33(04).
163. Falls, A. H., Thigpen, D. R., Nelson, R. C., Ciaston, J. W., Lawson, J. B., Good, P. A. & Shahin, G. T. (1994). Field test of cosurfactant-enhanced alkaline flooding. *SPE Reservoir Engineering*, 9(03), 217-223.
164. Hirasaki, G. J., Miller, C. A., & Puerto, M. (2011). Recent Advances in Surfactant EOR. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 21-24 September, Denver, Colorado, USA. SPE-115386-MS
165. Johnson Jr, C. E. (1976). Status of caustic and emulsion methods. *Journal of Petroleum Technology*, 28(01), 85-92.
166. Liu, S., Miller, C. A., Li, R. F., & Hirasaki, G. (2010). Alkaline/surfactant/polymer processes: wide range of conditions for good recovery. *SPE Journal*, 15(02), 282-293.
167. Sheng, J. J. (2014). A comprehensive review of alkaline–surfactant–polymer (ASP) flooding. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 9(4), 471-489.
168. Gale, W. W., Puerto, M. C., Ashcraft, T. L., Saunders, R. K., & Reed, R. L. (1981). *U.S. Patent No. 4,293,428*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
169. Jakobs-Sauter, B., & Kaltwasser, U. (2012). *U.S. Patent Application No. 14/006,993*.
170. Littmann, W. (1988). *Polymer flooding* (Vol. 24 pp 109-111). Elsevier.
171. Vonnegut, B. (1942). Rotating bubble method for the determination of surface and interfacial tensions. *Review of scientific instruments*, 13(1), 6-9.

172. Cayias, J. L., Schechter, R. S., & Wade, W. H. (1975). The measurement of low interfacial tension via the spinning drop technique. *Adsorption at interfaces*, 8, 214-247.
173. Green, D., & Maloney, J. O. (1984). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*.
174. Dauben, D. L., Easterly, R. A., & Western, M. M. (1987). *An evaluation of the alkaline waterflooding demonstration project, Ranger Zone, Wilmington Field, California* (No. DOE/BC/10830-5). Keplinger and Associates, Inc., Tulsa, OK (USA).
175. Mommaerts, G. J. (1999). Softening of produced water: Which system is best for your application?. In *SPE international thermal operations and heavy oil symposium* (pp. 201-207).
176. Flaaten, A. K., Nguyen, Q. P., Zhang, J., Mohammadi, H., & Pope, G. A. (2010). Alkaline/surfactant/polymer chemical flooding without the need for soft water. *SPE Journal*, 15(01), 184-196.
177. Southwick, J. G. (1985). Solubility of silica in alkaline solutions: implications for alkaline flooding. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 25(06), 857-864.
178. Krumrine, P. H., Falcone Jr, J. S., & Campbell, T. C. (1982). Surfactant flooding 1: the effect of alkaline additives on IFT, surfactant adsorption, and recovery efficiency. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 22(04), 503-513.
179. Sharma, H., Dufour, S., Arachchilage, G. W. P., Weerasooriya, U., Pope, G. A., & Mohanty, K. (2015). Alternative alkalis for ASP flooding in anhydrite containing oil reservoirs. *Fuel*, 140, 407-420.
180. Berger, P. D., & Lee, C. H. (2006, January). Improved ASP process using organic alkali. In *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*. Society of Petroleum Engineers.
181. Mukherjee, P., Padhan, S. K., Dash, S., Patel, S., & Mishra, B. K. (2011). Clouding behaviour in surfactant systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1), 59-79.
182. Marszall, L. (1988). Cloud point of mixed ionic-nonionic surfactant solutions in the presence of electrolytes. *Langmuir*, 4(1), 90-93.
183. Li, J. L., Bai, D. S., & Chen, B. H. (2009). Effects of additives on the cloud points of selected nonionic linear ethoxylated alcohol surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 346(1), 237-243.
184. Gu, T. & Sjöblom, J. (1992). Surfactant structure and its relation to the Krafft point, cloud point and micellization: some empirical relationships. *Colloids and Surfaces*, 64(1), 39-46.
185. Schott, H., & Royce, A. E. (1984). Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants VI: further cloud point relations. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 73(6), 793-799.
186. Schott, H., Royce, A. E., & Han, S. K. (1984). Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants: VII. Cloud point shift values of individual ions. *Journal of colloid and interface science*, 98(1), 196-201.
187. Yoesting, O. E. & Scamehorn, J. F. (1986). Phase equilibrium in aqueous mixtures of nonionic and anionic surfactants above the cloud point. *Colloid and Polymer Science*, 264(2), 148-158.

188. Schott, H. (2001). Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants—XVI. Limiting cloud points of highly polyoxyethylated surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 186(1), 129-136.
189. Pandey, A. (2010, January). Refinement of Chemical Selection for the Planned ASP Pilot in Mangala Field-Additional Phase Behaviour and Coreflood Studies. In *SPE Oil and Gas India Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
190. Nguyen, N. T. B., Bae, W., Dang, C. T. Q., Ryoo, W., & Lu, V. (2011, January). Effect of Alkalis on Phase Behavior of Mixtures between Single and Double Tail Anionic Surfactants. In *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
191. Touhami, Y., Rana, D., Hornof, V., & Neale, G. H. (2001). Effects of added surfactant on the dynamic interfacial tension behavior of acidic oil/alkaline systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 239(1), 226-229.
192. Rudin, J., & Wasan, D. T. (1992). Mechanisms for lowering of interfacial tension in alkali/acidic oil systems: effect of added surfactant. *Industrial & engineering chemistry research*, 31(8), 1899-1906.
193. Rudin, J., Bernard, C., & Wasan, D. T. (1994). Effect of added surfactant on interfacial tension and spontaneous emulsification in alkali/acidic oil systems. *Industrial & engineering chemistry research*, 33(5), 1150-1158.
194. Nasr-El-Din, H. A., & Taylor, K. C. (1992). Dynamic interfacial tension of crude oil/alkali/surfactant systems. *Colloids and surfaces*, 66(1), 23-37.
195. Taylor, K. C., & Schramm, L. L. (1990). Measurement of short-term low dynamic interfacial tensions: Application to surfactant enhanced alkaline flooding in enhanced oil recovery. *Colloids and Surfaces*, 47, 245-253.
196. Chiwetelu, C. I., Hornof, V., & Neale, G. H. (1990). Mechanisms for the interfacial reaction between acidic oils and alkaline reagents. *Chemical Engineering Science*, 45(3), 627-638.
197. Howard, A. (1927). *U.S. Patent No. 1,651,311*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
198. Nutting, P. G. (1927). Soda process for petroleum recovery. *Oil and Gas Jnl.*
199. Trujillo, E. M. (1983). The static and dynamic interfacial tensions between crude oils and caustic solutions. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 23(04), 645-656.
200. Zhao, Z., Li, Z., Qiao, W., & Cheng, L. (2005). Dynamic interfacial behavior between crude oil and octylmethylnaphthalene sulfonate surfactant flooding systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 259(1), 71-80.
201. Touhami, Y., Hornof, V., & Neale, G. H. (1998). Dynamic interfacial tension behavior of acidified oil/surfactant-enhanced alkaline systems 1. Experimental studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 132(1), 61-74.
202. Zhang, L., Luo, L., Zhao, S., Xu, Z. C., An, J. Y., & Yu, J. Y. (2004). Effect of different acidic fractions in crude oil on dynamic interfacial tensions in surfactant/alkali/model oil systems. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 41(1), 189-198.
203. Aoudia, M., Al-Maamari, T., & Al-Salmi, F. (2009). Intramolecular and intermolecular ion-dipole interactions in sodium lauryl ether sulfates (SLES) self-aggregation and

- mixed micellization with Triton X-100. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 335(1), 55-61.
204. Al-Hadabi, B. A., & Aoudia, M. (2014). Surfactant–surfactant and surfactant–solute interactions in SLES–Brij35 mixed micelles: effect of the degree of ethoxylation on pyrene solubilization enhancement in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 459, 82-89.
 205. Khimani, M., & Vora, S. (2011). Effect of inorganic additives on a conventional anionic–nonionic mixed surfactants system in aqueous solution. *Journal of Surfactants and Detergents*, 14(4), 545-554.
 206. Vora, S., George, A., Desai, H., & Bahadur, P. (1999). Mixed micelles of some anionic-anionic, cationic-cationic, and ionic-nonionic surfactants in aqueous media. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2(2), 213-221.
 207. Al-Sabagh, A. M., Azzam, E. M. S., Mahmoud, S. A., & Saleh, N. E. A. (2007). Synthesis of ethoxylated alkyl sulfosuccinate surfactants and the investigation of mixed solutions. *Journal of Surfactants and Detergents*, 10(1), 3-8.
 208. Peru, D. A., & Lorenz, P. B. (1990). Surfactant-enhanced low-pH alkaline flooding. *SPE Reservoir Engineering*, 5(03), 327-332.
 209. Taylor, K. C., & Nasr-EL-Din, H. A. (1996). The effect of synthetic surfactants on the interfacial behaviour of crude oil/alkali/polymer systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 108(1), 49-72.
 210. Rillaerts, E., & Joos, P. (1982). Measurement of the dynamic surface tension and surface dilational viscosity of adsorbed mixed monolayers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 88(1), 1-7.
 211. Van Hunsel, J., & Joos, P. (1989). Study of the dynamic interfacial tension at the oil/water interface. *Colloid and Polymer Science*, 267(11), 1026-1035.
 212. Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). Transport phenomena. 1960. *Madison, USA*.
 213. Hou, J. R., Liu, Z. C., Dong, M. Z., Yue, X. A., & Yang, J. Z. (2006). Effect of viscosity of alkaline/surfactant/polymer (ASP) solution on enhanced oil recovery in heterogeneous reservoirs. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 45(11).
 214. Delshad, M., Pope, G. A., & Sepehrnoori, K. (2000). Utchem version 9.0 technical documentation. *Center for Petroleum and Geosystems Engineering, The University of Texas at Austin, Austin, Texas, 78751*.
 215. Deshpande, A. P., Krishnan, J. M., & Kumar, S. (Eds.). (2010). *Rheology of complex fluids*. Springer Science & Business Media.

