

Sommaire

Résumé

Remerciements

Sommaire

Chapitre I. Introduction	12
Chapitre II. Etude Bibliographique.....	18
II.1 Qu'est-ce que la récupération assistée du pétrole ?	18
II.2 Techniques de récupération assistée du pétrole	19
II.2.1 Méthodes thermiques	19
II.2.2 Injection de fluides miscibles	19
II.2.3 Injection de produits chimiques	19
II.3 Qu'est ce qui contrôle la récupération d'huile ?	21
II.3.1 Efficacité de déplacement macroscopique	21
II.3.2 Efficacité du déplacement microscopique	29
II.3.3 Récupération assistée du pétrole par injection d'alcalins (Alkaline flooding)	37
II.3.4 Récupération assistée du pétrole par injection d'alcalins-tensioactif-polymère (ASP flooding)	38
II.4 Compatibilité surfactant-polymère	39
II.4.1 Etude de la compatibilité surfactant-polymère en écoulement	39
II.4.2 Etude de la demixtion surfactant polymère en volume.....	42
II.4.3 Réduction de l'incompatibilité surfactant-polymère.....	44
II.4.4 L'effet de l'incompatibilité surfactant –polymère dans les procédés de production de pétrole	45
II.5 Compréhension des phénomènes de compatibilité surfactant-polymère	46
II.5.1 Modèle association	46
II.5.2 Modèle de séparation de phase	47
II.6 Modélisation du diagramme de phase gaz/solide	49
II.7 But de la thèse.....	50
Chapitre III. Caractérisation des formulations EOR	52
III.1 Matériels et méthodes	52
III.1.1 Techniques de mesure des propriétés interfaciales	52
III.1.2 Techniques de mesure de la transmission de lumière.....	53
III.1.3 Techniques de mesure de la taille des particules	53

III.1.4	Techniques de dosages des produits chimiques	54
III.1.5	Techniques de mesures de la viscosité des formulations	56
III.2	Description des formulations de surfactant	57
III.2.1	Concentration micellaire critique	57
III.2.2	Détermination de la salinité optimale S*	58
III.3	Caractérisation des formulations de surfactant.....	61
III.3.1	Système SDS- NaCl-n butanol	61
III.3.2	Système AOT-NaCl	63
III.3.3	Système SDBS-NaCl-isobutanol	66
III.3.4	Stabilité des systèmes avec des vésicules.....	70
III.3.5	Etude rhéologique des formulations de surfactants	71
III.3.6	Description des formulations surfactant-polymères	82
III.3.7	Influence de la composition de la formulation sur la stabilité des formulations SDBS-polymère	86
III.3.8	Etude rhéologique des formulations surfactant-polymère.....	91
III.4	Conclusions sur la caractérisation des formulations EOR.....	102
Chapitre IV.	Injection des formulations EOR dans les milieux poreux	108
IV.1	Matériels et méthodes	108
IV.1.1	Montage microfluidique	108
IV.1.2	Montage Coreflood.....	112
IV.1.3	Caractérisation des roches	113
IV.2	Injection des formulations EOR dans les milieux poreux.....	118
IV.2.1	Injection des systèmes de SDS/ SDS+polymère.....	118
IV.2.2	Injection des systèmes AOT/ AOT+ Polymère	124
IV.2.3	Injection des systèmes SDBS/ SDBS-HPAM	142
IV.3	Conclusions sur l'injection des formulations EOR dans les milieux poreux	163
Chapitre V.	Expériences de récupération d'huile	166
V.1	Matériels et méthodes	166
V.1.1	Protocole expérimental d'une expérience de récupération d'huile.....	166
V.1.2	Description de la technique RMN pour l'estimation d'huile.....	168
V.1.3	Dosage des tensioactifs.....	168
V.2	Expériences de récupération d'huile	169
V.2.1	Injection formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%v.....	169
V.2.2	Injection formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%v, HPAM	174

Sommaire

V.2.3	Injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L	181
V.3	Conclusions sur les expériences de récupération d'huile.....	184
Chapitre VI.	Conclusions générales et perspectives	186

Introduction

Chapitre I. Introduction

Les hydrocarbures doivent leur existence à la décomposition de matière organique (plancton, végétaux, animaux ...) qui s'accumule dans les bassins sédimentaires, au fond des océans, des lacs et des deltas.

Cette décomposition s'échelonne sur des dizaines de millions d'années. Lors du dépôt et au début de l'enfouissement de ces sédiments, la matière organique est détruite par oxydation. En absence d'oxygène, la matière organique contenue dans les bassins sédimentaires subit une transformation sous l'action de bactéries anaérobies qui extraient l'oxygène et l'azote aboutissant à la formation du « kérogène » : composé sédimentaire contenant essentiellement du carbone et de l'hydrogène.

Du fait de leur propre masse et à la suite de leur couverture par des dépôts, les couches sédimentaires s'enfoncent naturellement dans la couche terrestre, au-delà de 1000m de profondeur sous le plancher océanique, les résidus minéraux des boues de sédimentation se solidifient en une couche relativement imperméable appelée « couche mère » qui piège le kérogène. La couche mère subit à son tour un enfouissement impliquant l'augmentation de la température, par conséquent, le kérogène subit une réaction de pyrolyse qui élimine l'azote et l'oxygène résiduels pour donner du CO₂, de l'eau et des hydrocarbures liquides ou gazeux.

Du fait de l'augmentation de la pression lors de l'enfouissement de la couche mère, les hydrocarbures peuvent être expulsés de leur formation d'origine, migrant vers la couche terrestre ; cette migration peut parfois être stoppée par une roche imperméable, et les hydrocarbures s'accumulent sous cette roche couverture, dans des pores d'une roche poreuse et perméable appelée roche réservoir, pour former des gisements.

La disposition verticale des fluides contenus dans la structure est régie par la pesanteur. Les hydrocarbures gazeux étant les plus légers occupent la partie haute du réservoir ensuite dans les couches inférieures on trouve le pétrole et enfin l'eau. La figure 1 représente une coupe donnant un exemple de gisement d'hydrocarbures.

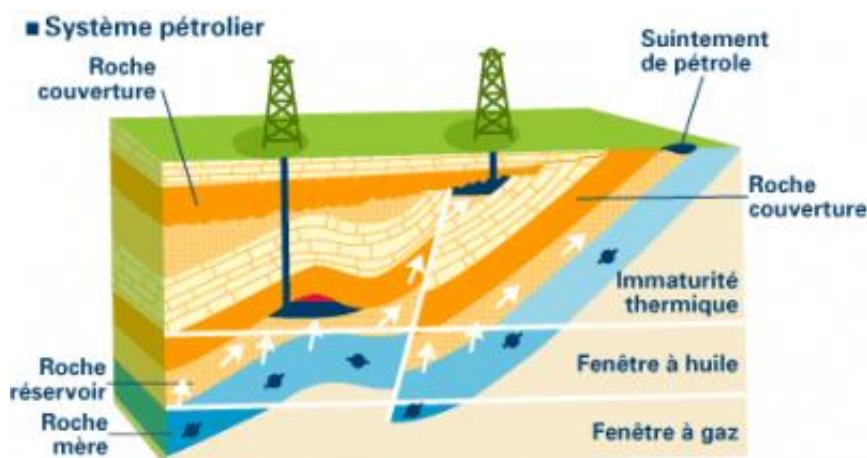


Figure 1 : Schéma d'un réservoir pétrolier [1]

Introduction

Le pétrole constitue aujourd’hui la principale source d’énergie dans le monde, en effet, un tiers de l’énergie consommée vient du pétrole [2]. La tendance est toujours à la hausse malgré les efforts de développement des énergies renouvelables. La production en 2017 est d’environ 100Mbarils/jour [Figure 2], soit une augmentation de 10% depuis 2010. Cependant, face au déclin des découvertes de gisements pétroliers ces dernières années et aux chutes des dépenses d’exploration et aux faibles prix du baril, d’autres voies technologiques s’imposent afin d’augmenter la production.

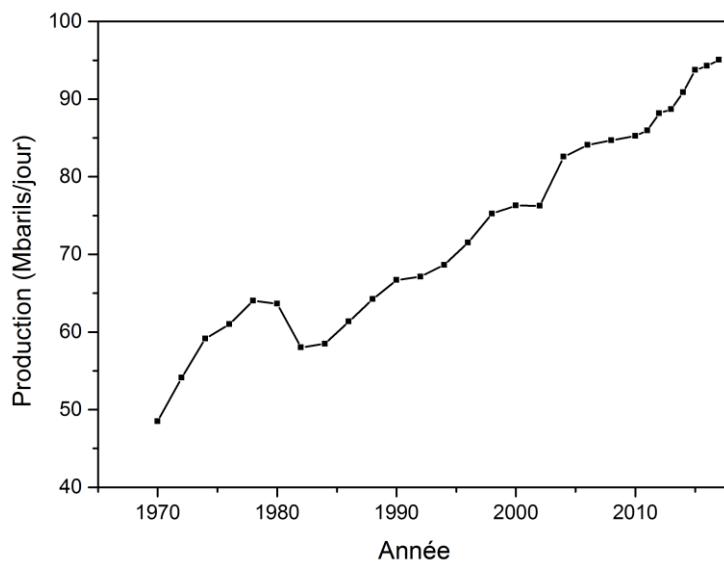


Figure 2 : Production mondiale de pétrole depuis 1970 donnée en millions de barils /jour [2]

La récupération des hydrocarbures présents dans les réservoirs nécessite de fournir une énergie. Les techniques actuelles de production permettent de récupérer approximativement 35% des hydrocarbures contenus dans les réservoirs.

La récupération des hydrocarbures piégés (65%) nécessite le développement de nouvelles technologies. Avant la mise en place de ces dernières, il est primordial de comprendre les raisons du piégeage des hydrocarbures afin d’adapter les techniques de production au cas par cas en fonction des caractéristiques du réservoir. Ces techniques sont regroupées sous le nom de la récupération assistée du pétrole (*Enhanced Oil Recovery ou EOR*).

Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous intéresser à la récupération assistée du pétrole par voie chimique qui consiste à injecter des fluides contenant des tensioactifs et/ou des polymères. Les tensioactifs permettent de remobiliser le pétrole piégé dans les pores en réduisant la tension de surface entre l’eau et l’huile donc les forces capillaires. Les polymères quant à eux permettent un meilleur balayage du réservoir en agissant sur l’augmentation de la viscosité des eaux d’injection. Ces solutions de surfactants et de polymères sont appelées Formulations EOR.

Le déploiement d'un projet EOR se fait généralement en 5 étapes :

- Faisabilité : Description du réservoir (température, salinité, perméabilité), sélection d'une méthode EOR, estimation de la récupération additionnelle d'huile.
- Tests au laboratoire : Sélection des formulations EOR, essais d'injections des formulations dans les roches (Coreflood), stratégies d'injections, simulation à l'échelle du laboratoire.
- Design du pilote : Simulation à l'échelle pilote, viabilité du projet, traitement de l'eau.
- Déploiement du pilote : Injectivité des formulations, estimation de la récupération d'huile.
- Déploiement à l'échelle réservoir.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous intéresser à l'étape 2 à savoir la caractérisation et l'injection des formulations EOR dans les milieux poreux.

Lors de l'étape de sélection des formulations surfactant-polymère à injecter sur champs, les formulations instables i.e. apparaissant opaques et évoluant au cours de temps sont écartées directement, seules les formulations stables et limpides sont injectées. Cependant dans la plupart des cas, les systèmes de tensioactifs formant des microémulsions de type WIII (faible tension de surface de l'ordre de 10^{-3} N/m) avec de l'huile sont instables à cause de la concentration élevée en sels, à cause de la diminution de la solubilité des tensioactifs ou parce que les systèmes deviennent instables en présence de polymère.

L'instabilité des formulations EOR se manifeste généralement par une séparation de phase de la formulation qui se produit sous certaines conditions de température et de pression. D'une manière générale, une formulation stable durant 48h est considérée conforme pour l'injection en milieu poreux. Cependant, un suivi de la stabilité à long terme par mesure de la transmission de lumière à travers un échantillon montre qu'une déstabilisation de la formulation pourrait avoir lieu au-delà de 48h.

Ces phénomènes d'instabilités des formulations EOR ont été observés dès les années 80 et seraient liés à la présence de polymère dans la formulation. Trushenski [3] et Trushenski & al [4] sont les premiers à s'intéresser au problème de la compatibilité surfactant-polymère. Ces auteurs ont rapporté que la présence d'un polymère dans une solution de tensioactifs conduit à une séparation de phase et ont défini le concept de *l'incompatibilité surfactant-polymère (SPI)*.

Par la suite d'autres auteurs se sont intéressés au problème, dont Pope & al [5] qui ont défini la *concentration électrolyte critique « CEC »* correspondant à la concentration minimale en sel à partir de laquelle la formulation surfactant-polymère démixte. Leur étude est dédiée notamment à la détermination des diagrammes de phases des systèmes huile/sels/produits chimiques. Ils déterminent les conditions pour lesquelles les formulations peuvent rester stables.

Plusieurs travaux ont été réalisés dans le but de réduire l'incompatibilité surfactant-polymère, dont Yang [6] qui a étudié l'effet de l'ajout d'un additif polyanion inorganique. Trushenski [3] a montré pour sa part que l'abaissement de la salinité du bouchon micellaire lors de l'écoulement dans un milieu

poreux permettrait de réduire l'incompatibilité SPI. La même conclusion a été faite par Szabo [7]. Une autre manière de réduire l'incompatibilité surfactant-polymère est l'ajout d'un co-surfactant ou de solvant dans le système [3,6,8]

Les effets de l'incompatibilité surfactant-polymère sur la récupération du pétrole ne sont pas encore bien connus. En effet, certaines études montrent des effets positifs [9] et d'autres négatifs [10].

La plupart de ces travaux sont focalisés sur l'observation des phénomènes ainsi que sur les solvants à ajouter pour améliorer la solubilité. Cependant, l'ajout du solvant qui se fait en grande quantité ne pourrait être applicable à un procédé industriel qui doit être viable économiquement.

A ce jour, il n'existe pas d'études qui font le lien entre la stabilité et la rhéologie des formulations surfactant-polymère et leur injectivité. Ainsi, l'objectif de cette thèse est, dans un premier temps, de caractériser la séparation de phase des formulations EOR en volume. Dans un second temps, l'écoulement de ces formulations en milieu poreux sera étudié afin de déterminer les effets de la séparation de phase sur les variations de la perte de charge et de la rétention des produits chimiques dans les milieux poreux. Finalement, les effets sur la récupération d'huile seront évalués lors des expériences diphasiques.

Afin de répondre à ces questions, la thèse sera jalonnée en plusieurs étapes :

- Caractérisation des formulations EOR : Réalisation des différents diagrammes de phase des différents systèmes pour déterminer les zones de mélanges et de séparation, étude des paramètres qui pilotent la démixtion tels que la concentration en produits chimiques et la rhéologie des formulations. Le comportement des différentes phases obtenues après la séparation de phase seront caractérisées (Microscopie optique, viscosité, teneur en tensioactifs, taille des agrégats) dans le but de comprendre quels sont les mécanismes pilotant la séparation de phase.
- Etude de l'injection des formulations dans les milieux poreux : dans un premier temps, les formulations EOR seront injectées dans les micromodèles afin de visualiser l'écoulement des formulations et les phénomènes de bouchage à l'intérieur du poreux. Ces expériences ont pour but de déterminer les conditions d'injections des formulations dans les milieux poreux réels.
- Expériences de récupération d'huile : Les effets sur la récupération additionnelle d'huile seront évalués pour les différentes formulations.

Un phénomène relié à l'instabilité des formulations EOR, est la formation de dépôts conduisant à l'augmentation de la perte de charge menant jusqu'au bouchage complet du milieu poreux. Les raisons de ces bouchages ne sont pas encore bien connues.

Introduction

Ainsi, nous proposons dans le cadre de cette thèse l'étude de l'injectivité d'une solution de surfactant conduisant au bouchage du milieu poreux. Des paramètres tels que le taux de cisaillement dans le poreux et l'ajout du polymère seront évalués afin de diminuer le bouchage.

Nous commençons ce manuscrit par un chapitre bibliographique dans lequel nous présentons dans un premier temps les techniques de récupération assistées du pétrole en général. Par la suite, nous nous intéresserons aux techniques de récupération par l'injection des surfactants et des polymères. Enfin, nous présentons les différents travaux sur la compatibilité surfactant-polymère, les diagrammes de transition de phase fluide/solide qui nous ont permis de définir la stratégie de la thèse et de répondre aux différentes problématiques.

Dans le deuxième chapitre, nous allons caractériser les différentes formulations EOR. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux systèmes de surfactants, par la suite, nous regarderons l'effet de l'ajout du polymère dans les formulations.

Le troisième chapitre sera focalisé sur l'injection des formulations EOR dans les milieux poreux modèles dans un premier temps et puis dans les milieux poreux réels dans un second temps. Des mesures de rétention de produits chimiques par l'analyse des effluents, de pertes de charges et d'injectivité des formulations seront réalisées.

Le dernier chapitre est consacré aux expériences de récupération d'huile afin d'estimer les quantités d'huile additionnelle récupérées lors de l'injection des différentes formulations EOR caractérisées dans les chapitres précédents.

Chapitre II

Etude Bibliographique

Chapitre II. Etude Bibliographique

L'état de l'art présenté dans ce chapitre est focalisé sur les techniques de récupération assistée du pétrole par injection de surfactant et de polymère, les phénomènes d'instabilités des formulations EOR et la description des diagrammes de transition de phase fluide/solide.

II.1 Qu'est-ce que la récupération assistée du pétrole ?

Dans cette partie, nous allons décrire les différentes étapes de production d'huile dans le but d'introduire les techniques de récupération assistée. La production d'huile est divisée en trois étapes : primaire, secondaire et tertiaire. Ces étapes décrivent la chronologie de la production du pétrole.

La récupération primaire fait référence au volume d'hydrocarbure produit uniquement par des mécanismes naturels et se termine quand ces derniers ne sont plus capables à eux seuls de maintenir des taux de production rentables. Parmi ces mécanismes naturels : expansion du ciel gazeux, la remontée de l'eau provenant d'un aquifère mais aussi la compaction de la roche qui résulte de la diminution de la pression dans les pores [Figure 3]. Tous ces mécanismes forcent le déplacement de l'huile vers les puits de production. Si la pression dans le réservoir n'est pas suffisante pour produire l'huile, des pompes peuvent être utilisées (« Artificial Lift »).

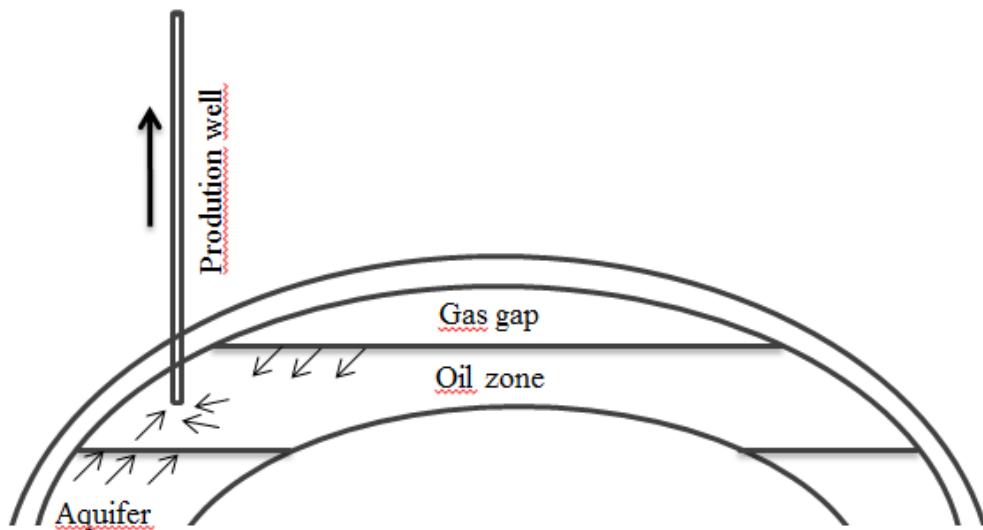


Figure 3 : Schéma représentant l'expansion du ciel gazeux et la remontée de l'eau de l'aquifère poussant l'huile vers les puits de production.

La récupération primaire atteint ses limites quand la pression dans le réservoir devient très basse. Le taux de récupération lors de cette étape varie entre 5% et 40% [11]. Ce taux dépend des caractéristiques du réservoir et des fluides présents.

Pour augmenter la production, une énergie doit être introduite dans le réservoir via des puits d'injections afin de pousser le pétrole vers les puits de production. En pratique, de l'eau est injectée

dans l'aquifère (waterflooding) ou du gaz dans la zone gaz « gas cap » ce qui permet l'extension de ces zones permettant ainsi de pousser le pétrole. Cette deuxième étape de production est appelée « Récupération secondaire ». Cette étape atteint ses limites quand la production n'est plus rentable. La récupération est estimée à environ 20% supplémentaires par rapport à la récupération primaire.

Ainsi, après la récupération primaire et secondaire, 2/3 du pétrole reste encore piégé dans le réservoir. De ce fait, des techniques ont été développées dans le but d'augmenter les quantités de pétrole produites, ces techniques sont appelées « Techniques de récupération assistée du pétrole ou tertiaires », et permettent d'atteindre des taux de récupération d'environ 60% [11].

II.2 Techniques de récupération assistée du pétrole

Devant une demande en pétrole qui ne cesse de croître, la récupération assistée du pétrole jouera un rôle de plus en plus important pour augmenter les quantités d'huiles extraites. En effet, l'enjeu est très important puisque une augmentation de 1% du taux de récupération conduit à l'exploitation de 6 milliards de tonnes de pétrole supplémentaire, soit l'équivalent de 2 années de production [12].

Il existe trois grandes catégories de récupération tertiaire [13]: thermique, miscible et chimique.

II.2.1 Méthodes thermiques

Ces méthodes sont généralement utilisées dans le cas des huiles lourdes [14] en augmentant la température du réservoir. Selon le mode de production de l'énergie, deux méthodes peuvent être distinguées : la première consiste à produire de l'énergie en surface (injecter des fluides chauds dans le réservoir), et la deuxième consiste à créer de l'énergie directement dans le réservoir (« Combustion in situ »).

II.2.2 Injection de fluides miscibles

Afin d'améliorer la récupération du pétrole, le choix des fluides d'injection est très important. En effet, il vient naturellement à l'esprit de ne pas utiliser un fluide quelconque, mais un fluide qui serait miscible avec le pétrole.

L'une des techniques les plus utilisées pour les déplacements miscibles est l'injection du gaz particulièrement le CO₂ qui est miscible à l'huile.

II.2.3 Injection de produits chimiques

Ces techniques consistent à injecter des produits chimiques dans les réservoirs pétroliers afin de réduire la tension interfaciale entre l'eau et l'huile dans le cas des tensioactifs [15,16] où d'améliorer le balayage macroscopique dans le cas des polymères.

On peut citer aussi les techniques de récupération microbiologiques qui consistent à injecter des microorganismes dans le réservoir pétrolier. Ces microorganismes réagissent avec les fluides se trouvant dans les réservoirs afin de générer soit des polymères soit des tensioactifs [14]. Une fois que le polymère et/ou le tensioactif est produit dans le réservoir, la technique de récupération du pétrole est similaire à la récupération par voie chimique.

D'autres méthodes tertiaires commencent à voir le jour, on peut citer notamment l'injection de gels ou encore de mousses [17,18].

Le schéma suivant regroupe les différentes techniques de récupération assistée du pétrole [Figure 4].

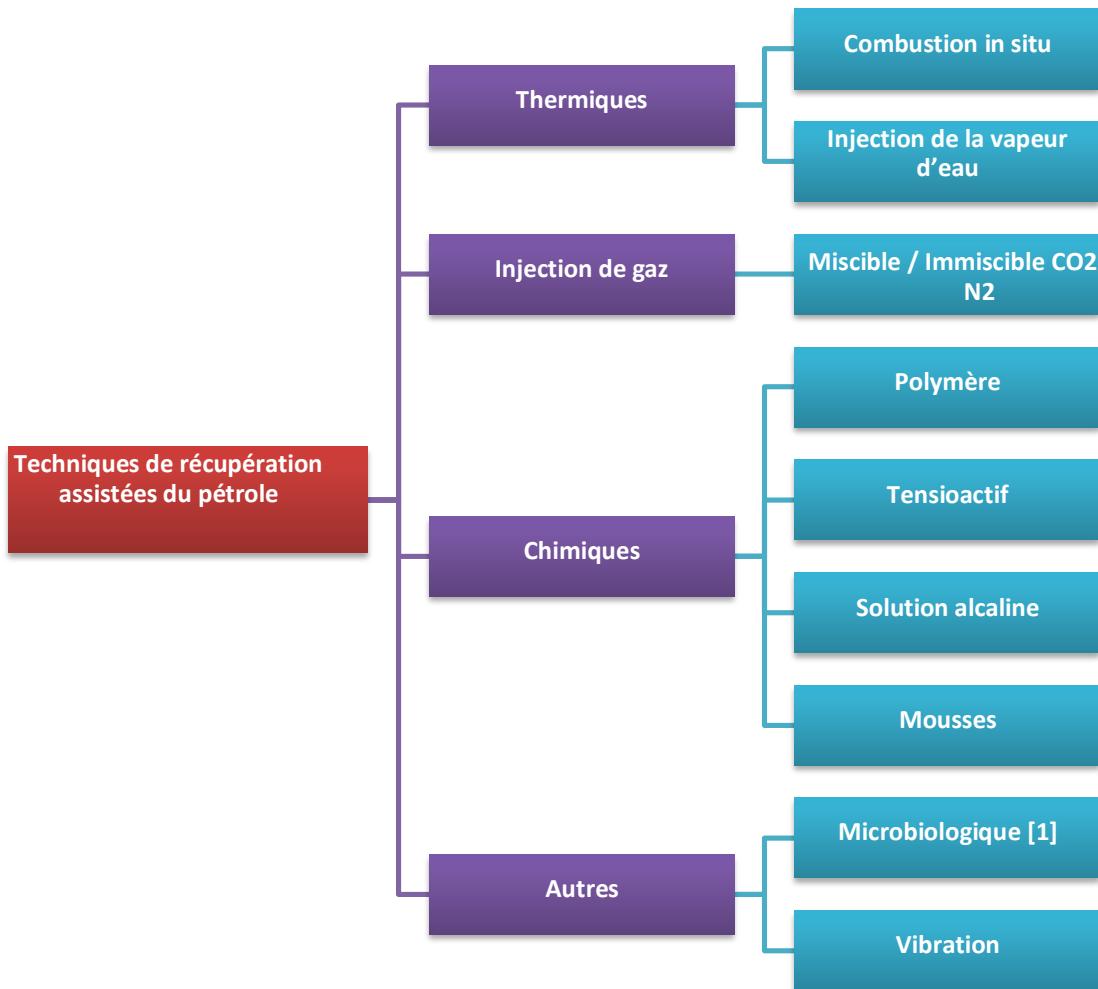


Figure 4 : Techniques de récupération assistée du pétrole

II.3 Qu'est ce qui contrôle la récupération d'huile ?

L'efficacité d'un procédé de récupération d'huile peut être défini par le volume d'huile en contact et déplacé par une formulation dans un réservoir donné. L'efficacité E est définie comme le produit de deux termes : l'efficacité de déplacement macroscopique E_V et l'efficacité microscopique E_D .

$$E = E_V * E_D \quad (1)$$

II.3.1 Efficacité de déplacement macroscopique

L'efficacité de déplacement macroscopique E_V concerne la mobilisation d'huile à l'échelle du réservoir. Elle dépend des caractéristiques de ce dernier (géologie, hétérogénéités ...) et des propriétés des fluides injectés (Viscosité, densité). E_V dépend du volume d'huile balayé dans un réservoir par une formulation donnée horizontalement mais aussi verticalement [Figure 5]. Ainsi, pour une meilleure récupération d'huile, il est important d'avoir une valeur de E_V maximale. Pour ce faire, il faut maintenir un ratio de mobilité favorable entre le fluide déplaçant (formulation) et le fluide déplacé (huile) par l'addition de polymère pour viscosifier les eaux d'injections.

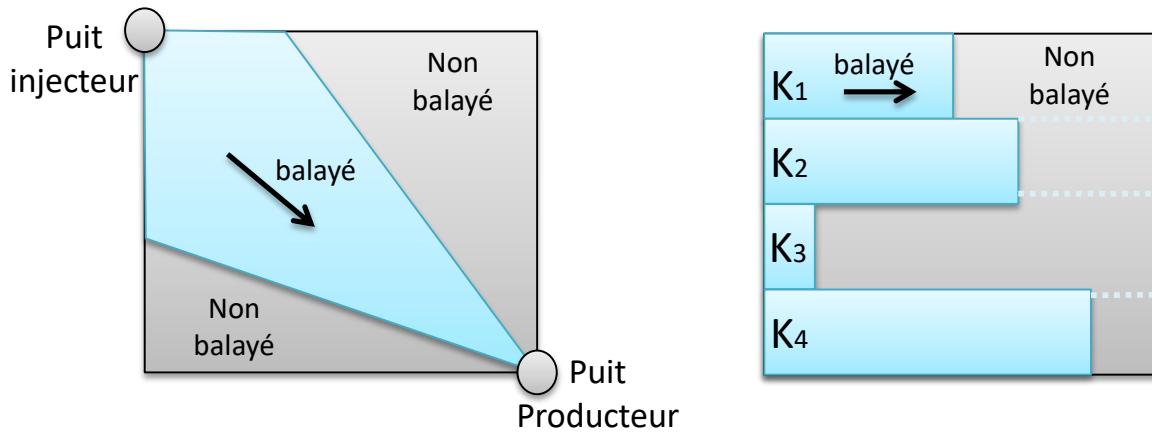


Figure 5 : Balayage horizontal et vertical d'un réservoir par une formulation donnée. K_1, K_2, K_3 et K_4 représentent les différentes perméabilités dans un réservoir du fait de son hétérogénéité.

II.3.1.1 Injection de solution de polymère

Cette technique consiste à ajouter une poudre de polymère aux eaux d'injections afin de les viscosifier réduisant ainsi leur mobilité. Un paramètre important afin d'évaluer l'efficacité d'un procédé de récupération par l'injection de polymère est le ratio de mobilité M . Comme son nom l'indique, il s'agit d'un ratio de deux mobilités : huile et eau. La valeur de M est donnée par l'équation :

$$M = \frac{\lambda_o}{\lambda_w} = \frac{\mu_o/k_{ro}}{\mu_w/k_{rw}} \quad (2)$$

Avec : λ , μ et k respectivement la mobilité, viscosité et la perméabilité relative. w et o font référence à l'eau (w) et l'huile (o).

Cette technique peut s'appliquer durant la récupération tertiaire mais aussi durant la récupération secondaire.

Dans le premier cas, le ratio de mobilité durant la récupération secondaire par « waterflooding » (balayage à l'eau) n'est pas favorable ($M>1$), généralement pour les huiles lourdes. Ainsi du polymère est injecté afin d'améliorer le balayage du réservoir.

Dans le deuxième cas, dans certains réservoirs, même si le ratio de mobilité entre l'eau et l'huile est favorable. Du fait des hétérogénéités qui peuvent y exister (par exemple de faibles perméabilités dans certaines zones), du polymère est injecté lors de la récupération secondaire afin de réduire la mobilité de l'eau dans ces zones.

Pour le premier cas, le balayage macroscopique n'est pas efficace car certaines zones où se trouve le pétrole ne seront pas balayées par l'eau. Ce phénomène s'appelle « Viscous Fingering » (digitation visqueuse) et se produit généralement dans les cas des réservoirs contenant des huiles lourdes ou quand $M>1$ [Figure 6]. L'injection du polymère permet ainsi un meilleur balayage du réservoir pour $M<1$ [Figure 7].



Figure 6 : Water flooding : Ratio de mobilité $M>1$ Viscous fingering.



Figure 7 : Polymer flooding : Ratio de mobilité $M<1$.

II.3.1.2 Types de polymères utilisés dans le cadre de l'GOR chimique

Dans le cadre de la récupération assistée du pétrole, deux familles de polymères sont utilisées : les biopolymères (polysaccharides) et les polymères de synthèse tels que les HPAM (Polyacrylamides

partiellement hydrolysés). Tous ces polymères présentent une grande longueur de chaîne (entre 3 et 35 millions de daltons). Dans le cas de cette thèse, seuls les HPAM seront utilisés.

II.3.1.2.1 Polyacrylamides

Les polyacrylamides et ses dérivés sont fabriqués à partir de la polymérisation des acrylamides seuls ou avec d'autres monomères afin d'apporter une charge positive ou négative à la macromolécule en fonction du réservoir. Les polymères anioniques sont les plus utilisés afin de limiter l'adsorption dans les réservoirs de type grès. Les acrylamides ne portent pas de charge, une charge est apportée en incorporant d'autres monomères tels que le sodium acrylate.

II.3.1.2.2 Procédés de polymérisation

Deux techniques existent [19]:

Copolymérisation de l'acrylamide avec le sodium acrylate : Cette technique permet d'obtenir une répartition de charge relativement homogène le long de la chaîne carbonée du polymère [Figure 8].

Post-hydrolyse : L'acrylate est polymérisé seul en premier. A la fin de cette étape un homopolymère d'acrylate est obtenu avec une grande masse moléculaire. De l'hydroxyde de sodium est ajouté par la suite permettant l'hydrolyse d'une partie du polyacrylamide. Dans ce cas, la répartition de charge est très aléatoire contrairement à la copolymérisation [Figure 9].

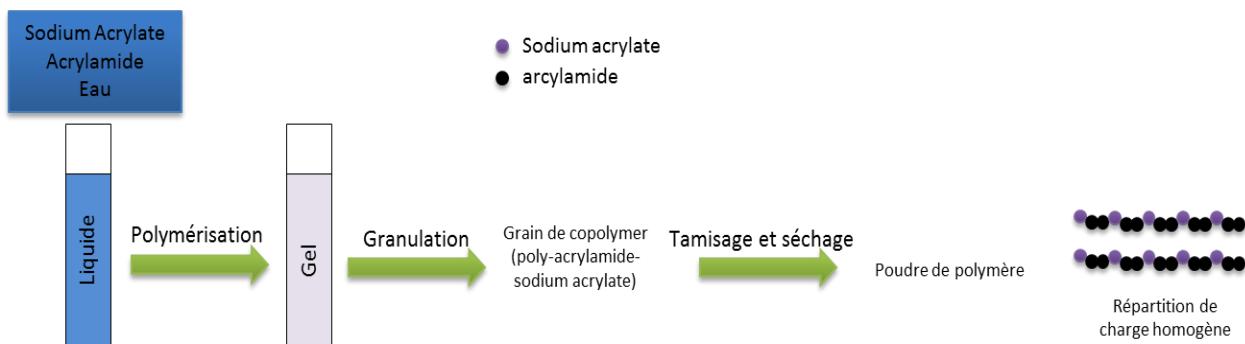


Figure 8 : Schéma de fabrication des polyacrylamides par copolymérisation

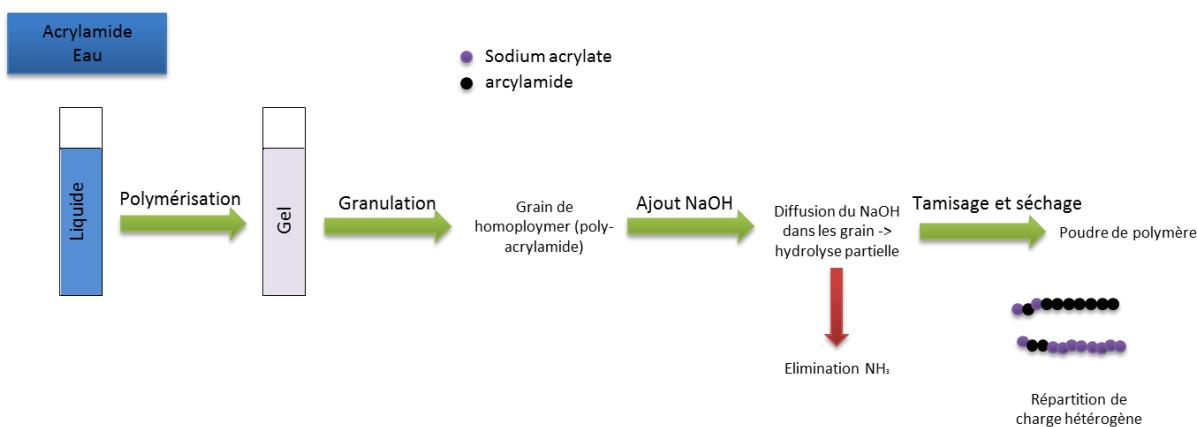


Figure 9 : Schéma de fabrication des polyacrylamides par hydrolyse

II.3.1.2.3 Choix de polymères pour l'GOR

Le choix d'un polymère dans le cadre de la récupération assistée du pétrole dépend de plusieurs paramètres notamment la température du réservoir, la perméabilité, la salinité des eaux d'injections, la présence ou pas d'ions divalents qui peuvent conduire à la précipitation du polymère.

La connaissance de la perméabilité du réservoir permet d'adapter la longueur de la chaîne du polymère. Cette dernière peut être contrôlée lors des différentes étapes de polymérisation et caractérisée par la masse moléculaire déterminée par une mesure de viscosité intrinsèque. Des mesures plus précises telle que la GPC (Gel Permeation Chromatography) peuvent être utilisées.

Tableau 1 : Poids moléculaire en fonction de la perméabilité du réservoir [20]

Poids moléculaire moyen (* 10 ⁶)	Perméabilité minimale du réservoir (mD)
>20	>1000
18-10	>750
15-18	>500
12-15	>350
8-12	>200
5-8	>100
1-5	>10

II.3.1.2.4 Rhéologie des polymères

Les solutions aqueuses de HPAM sont des solutions non newtoniennes, les HPAM sont des polyélectrolytes et peuvent interagir avec les ions présents en solution. Selon la force ionique du milieu, la conformation des chaînes peut être compacte (force ionique élevée) ou étirée (à faible force ionique) [Figure 10].



Figure 10 : Comportement des polymères HPAM dans les solutions salines. A gauche, les chaînes polymères sont étirées (faible salinité). A droite, les chaînes de polymères sont compactes (fortes salinités).

II.3.1.2.5 Dégradation des polymères

Les HPAM sont sensibles à différents types de dégradations qui peuvent se produire durant l'injection. Ainsi il est important de s'assurer que le polymère ne sera pas dégradé pour maintenir la viscosité nécessaire pour le déplacement d'huile.

II.3.1.2.5.1 Dégradation chimique

La dégradation chimique est liée à la création de radicaux libres qui peuvent réagir avec la chaîne carbonée du polymère conduisant à la scission de cette dernière diminuant ainsi la viscosité du polymère. Parmi ces composants chimiques : l'oxygène, le fer et le H₂S. Certaines études [20] ont montré qu'une concentration en oxygène inférieure à 5 ppb est nécessaire pour une bonne stabilité du polymère dans les réservoirs à hautes températures (120 °C) tandis qu'une concentration maximale de 200 ppb suffit pour garder les performances du polymère à 50°C.

II.3.1.2.5.2 Dégradation mécanique

La dégradation mécanique des polymères se produit lorsque ces derniers sont soumis à un fort taux de cisaillement dans les pompes, les pipes et les étranglements dans le réservoir ce qui conduit à une scission de la chaîne carbonée et une perte de viscosité. Plus la longueur de la chaîne du polymère est grande, plus il est sensible à la dégradation mécanique. Le choix des équipements est très important afin d'éviter la dégradation mécanique des polymères.

II.3.1.2.5.3 Dégradation thermique

La dégradation thermique dépend du type du polymère et de la température du réservoir. L'augmentation de la température fait augmenter le degré d'hydrolyse générant une densité de charge élevée. Si la saumure dans le réservoir contient une grande quantité de divalents cela peut conduire à une précipitation du polymère.

II.3.1.2.6 Préparation des polymères à l'échelle du réservoir

Les différents équipements utilisés pour la préparation des solutions de polymères sont adaptés aux conditions du champs (température et localisation du champs). La figure 11 représente un schéma des différents équipements utilisés pour la préparation des solutions de polymères à l'échelle du réservoir. La poudre de polymère est stocké dans une trémie et envoyé par la suite dans un équipement de dissolution rapide (Floquip PSU™) [19] où aura lieu l'hydratation du polymère par l'eau. La solution est transférée par la suite dans des cuves de maturation afin de permettre une meilleure solubilisation du polymère. Enfin, la solution mère est envoyée dans le procédé via une pompe.

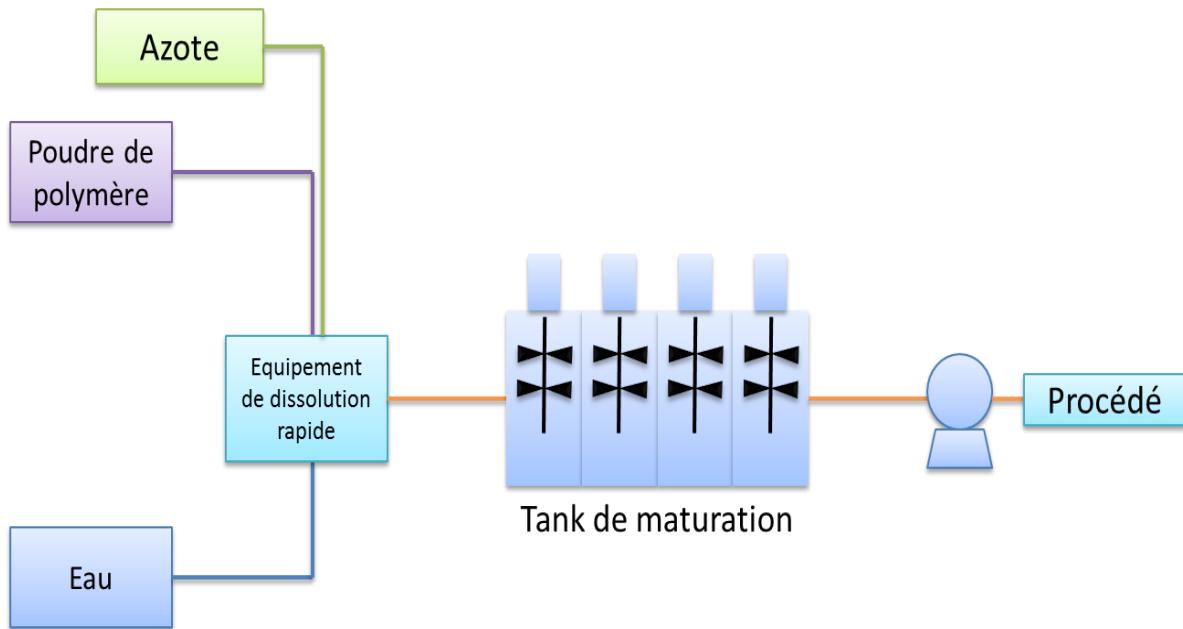


Figure 11 : Description des équipements de préparation du polymère à l'échelle du réservoir

II.3.1.3 Ecoulement des solutions de polymères dans les milieux poreux

II.3.1.3.1 Rétention des polymères

Quand le polymère est injecté en solution aqueuse dans le milieu poreux, une partie est retenue lors de l'écoulement. La rétention du polymère dans le milieu poreux peut s'expliquer par plusieurs mécanismes [21–26]: adsorption, piégeage mécanique et rétention hydrodynamique.

L'adsorption concerne la rétention des molécules de polymère sur la surface de la roche du fait des interactions entre les molécules de polymères et la surface du solide par des liaisons physiques (Van der Waals et liaison hydrogène).

Le piégeage mécanique est le résultat d'un piégeage de macromolécules du polymère dans certaines zones. En effet, certaines molécules de taille importante peuvent se loger dans des pores de plus petites tailles. Ce qui conduit à une obstruction de certaines zones et à une réduction de perméabilité. Généralement le piégeage mécanique est irréversible.

Tandis que la rétention hydrodynamique consiste en une accumulation locale de molécules de polymères dans des zones (points stagnants) où la taille des pores est inférieure à celle des molécules de polymères ce qui fait que le polymère ne peut pas traverser la restriction. Cette rétention est réversible et dépend de la vitesse d'injection.

La figure 12 représente les différents mécanismes de rétention des polymères dans la roche.

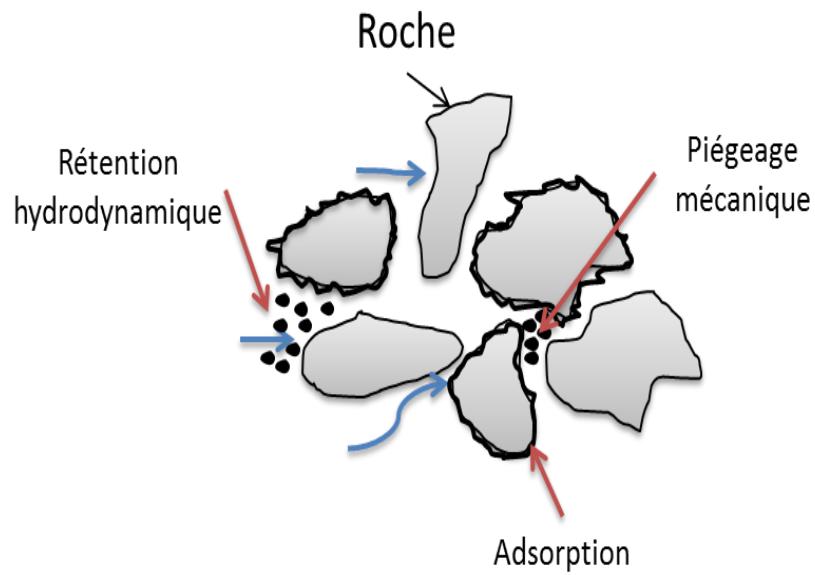


Figure 12 : Mécanismes de rétention des polymères dans la roche

Quand les molécules de polymères sont adsorbées sur la roche, une partie de ces molécules est directement en contact avec la surface, tandis que l'autre partie se met en boucles formant des queues reliées à la surface de la roche [Figure 13].



Figure 13 : Schéma de l'adsorption des polymères sur la surface de milieu poreux [26]

La rétention des polymères dans le milieu poreux a deux effets :

- ✓ Ablaissement de la concentration du polymère dans le fluide d'injection ainsi que la vitesse du front d'injection.
- ✓ Réduction de la perméabilité de la roche.

Des expériences menées au laboratoire ont montré que l'adsorption du polymère est plus grande dans le cas des roches consolidées et qu'elle augmente avec la salinité dans le réservoir. Typiquement, l'adsorption des polymères est estimée à environ $30\mu\text{g} / \text{g}$ de roche.

II.3.1.3.2 Volume poreux inaccessible ou « Inaccessible pore volume » (IPV)

Il existe un volume de l'espace de pore qui n'est pas accessible aux molécules de polymères du fait de leur taille [27–29]. Lors des expériences d'injection de fluides dans les milieux poreux, l'existence de ce volume de pore se traduit par une avancée du polymère beaucoup plus rapide que la saumure [Figure 14].

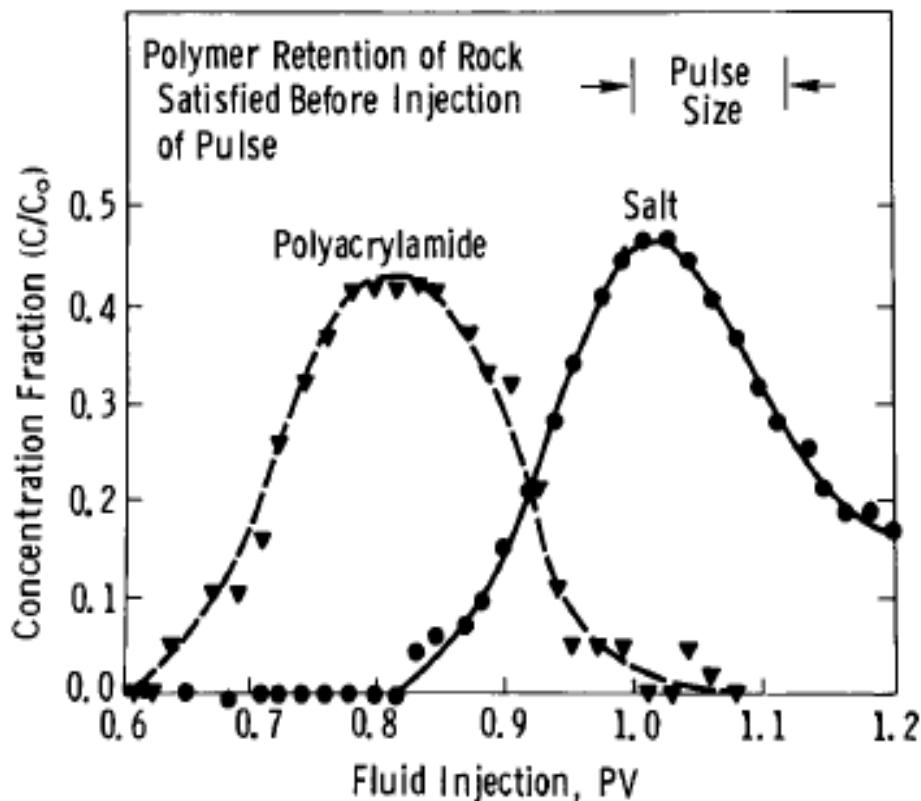


Figure 14: Volume de pore inaccessible [22] Le graphe présente les concentrations en polymère (PAM) et en sel (NaCl) dans les effluents récupérés à la sortie de la roche. La figure montre que le polymère sort en premier du milieu poreux. L'interprétation des résultats montre que la proportion de volume de pore qui n'est pas accessible au polymère est de 24% (84% pour le NaCl et 60% pour le polymère)

Ainsi, l'adsorption tend à freiner la vitesse de propagation des polymères tandis que l'IPV tend à l'accélérer.

II.3.2 Efficacité du déplacement microscopique

L'efficacité de déplacement E_D concerne la mobilisation d'huile à l'échelle du pore. Une étude locale entre une phase en place dans un milieu poreux et une seconde phase venant la déplacer (phases immiscibles) nécessite de regarder les effets intervenant à l'échelle du pore [30]. En particulier, il faut regarder les effets du mouillage et de la capillarité entre les deux fluides.

Ces deux propriétés sont essentielles pour décrire les écoulements à travers des pores microscopiques à très faibles vitesse. Dans cette partie, sont présentées les notions de tension de surface, de mouillabilité et de pression capillaire.

II.3.2.1 Tension de surface et IFT

Quand deux fluides immiscibles coexistent à l'intérieur d'un milieu poreux, l'énergie de surface liée à l'interface entre les deux fluides influence la saturation et le déplacement des phases.

En effet, à l'interface de deux fluides non miscibles, les forces agissant sur les molécules de chacun de ces deux fluides ne sont pas les mêmes qu'au sein de chaque phase.

Considérons par exemple, un liquide en contact avec de l'air [Figure 15] où A, B et C sont des molécules du liquide. A l'intérieur du liquide (Point A) chaque molécule subit l'attraction de ses voisines proches. La résultante de ces forces est nulle. Mais si cette molécule est située proche de la surface du liquide (point B et C), la résultante des forces n'est pas nulle mais une force dirigée vers l'intérieur du liquide. Cette force par unité de longueur est la tension de surface γ .

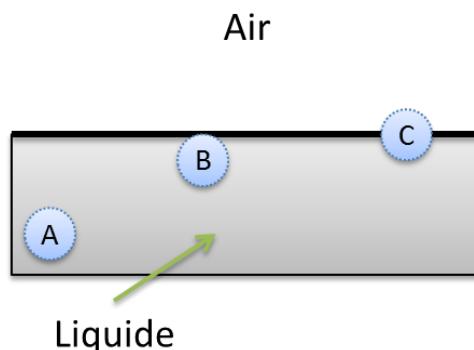


Figure 15 : Schéma pour la représentation de la tension de surface

Le terme « *tension de surface* » est généralement utilisé dans le cas d'un liquide en contact avec l'air ou de la vapeur. Dans le cas de deux fluides en contact, on parle de **tension interfaciale (IFT)**.

II.3.2.2 Mouillabilité

La mouillabilité est l'aptitude d'une surface à être mouillée par un fluide donné, c'est une fonction du mouillage qui correspond à la capacité d'un produit à mouiller une surface.

Considérons une surface solide en présence de deux fluides. On constate que l'un des deux fluides a tendance à s'étaler sur le solide tandis que l'autre fluide ne s'étale pas.

Dans le cas du fluide qui tend à s'étaler sur la surface, l'angle de raccordement de l'interface avec le solide est inférieur à $\frac{\pi}{2}$, pour le deuxième fluide, l'angle de raccordement est supérieur à $\frac{\pi}{2}$.

Quand deux phases immiscibles sont au contact d'un solide, généralement l'une des deux phases est plus attirée par la surface solide. Dans les gisements, on estime que pour la majorité des cas, le fluide mouillant est l'eau, cependant dans quelques cas comme certains calcaires, l'huile peut être préférentiellement mouillante.

Ainsi, en fonction de la mouillabilité de la roche, la saturation en huile et en eau peut être différente.

II.3.2.3 Pression capillaire

Afin d'illustrer la pression capillaire, considérons un tube cylindrique capillaire de rayon r , plongé dans un récipient contenant de l'eau. On constate que l'eau monte dans ce tube et que l'interface eau-air est courbe ce qui implique qu'au voisinage de l'interface la pression de l'air est supérieure à celle de l'eau.

Considérons maintenant, un tube capillaire contenant de la saumure et de l'huile (l'huile étant moins dense que la saumure). La pression dans la phase organique en contact avec l'interface eau/huile est supérieure à la pression dans la phase aqueuse. Cette différence de pression est appelée pression capillaire P_c est donnée par l'équation suivante :

$$P_c = (2\gamma_{wo} \cos\theta)/r \quad (3)$$

Avec : γ_{wo} : tension interfaciale entre l'eau et l'huile, θ : angle de contact, r : rayon capillaire

L'équation précédente montre que la pression capillaire dans le milieu poreux est en fonction de la composition chimique des fluides, de la roche, de la taille des pores ainsi que la saturation des fluides.

Voyons maintenant, les effets des phénomènes capillaires lors du déplacement de deux fluides en milieu poreux. Prenons l'exemple d'écoulement diphasique d'huile et d'eau dans un milieu poreux constitué de deux pores, l'un fin et l'autre plus gros.

Dans le cas de pores mouillables préférentiellement à l'eau, l'eau injectée déplace l'huile contenue dans les pores d'autant plus facilement que le pore est fin sous l'effet de la capillarité. Ainsi le ménisque formé dans le pore le plus fin prend de l'avance par rapport à celui formé dans le pore le plus gros. Donc, dans le pore le plus fin, l'huile arrive à passer tandis que dans le pore le plus gros, une deuxième interface apparaît formant ainsi une goutte d'huile qui au cours de son cheminement, pourrait finir par être bloquée dans le milieu poreux.

II.3.2.4 Effet Jamin

En fonction du gradient de pression lié à l'écoulement, cette goutte d'huile passera ou restera piégée dans le pore.

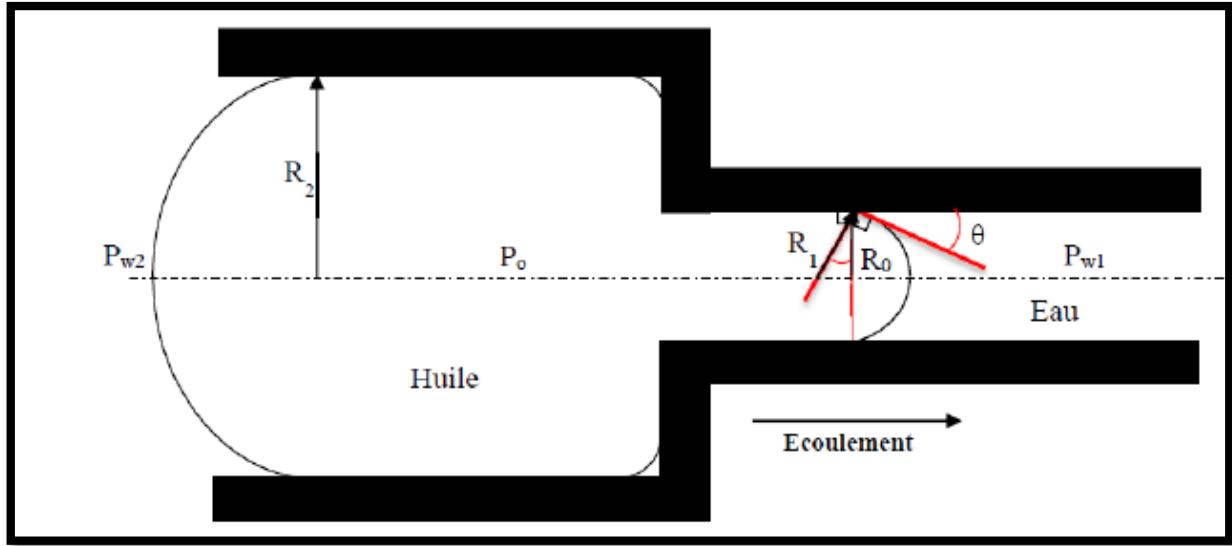


Figure 16 : Modèle d'un ganglion piégé dans la restriction d'un pore [31]

En appliquant l'équation 3 sur l'eau et l'huile, la pression capillaire exercée sur les interfaces est définie par les équations suivantes :

$$P_{c1} = P_0 - P_{w1} = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{R_1} \quad (4)$$

$$P_{c2} = P_0 - P_{w2} = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{R_2} \quad (5)$$

Avec :

P_0 : Pression interne de la goutte d'huile

P_{w1} : Pression appliquée par l'eau à l'interface à droite du ganglion d'huile

P_{w2} : Pression appliquée par l'eau à l'interface à gauche du ganglion d'huile

R_1, R_2 : Les rayons de courbures de ganglion à droite (Respectivement à gauche)

La différence de pression entre l'amont et l'aval du ganglion est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta P = P_{w2} - P_{w1} = 2\gamma \cos(\theta) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (6)$$

D'après la dernière équation, pour que le ganglion puisse traverser la restriction, il faut donc appliquer une pression supérieure à la valeur de ΔP . En conséquence, le gradient de pression nécessaire pour « dépiéger » la goutte d'huile peut être très élevé.

II.3.2.5 Nombre capillaire

Lorsque l'on considère un écoulement diphasique en milieu poreux, trois types de forces sont à prendre en considération :

- ✓ Forces visqueuses liées au fluide d'injection.
- ✓ Forces visqueuses liées au fluide en place.
- ✓ Forces capillaires liées à l'interface entre les deux fluides.

Ainsi, les trois paramètres les plus importants pour mobiliser l'huile sont la viscosité, la vitesse d'injection et la tension interfaciale, ces trois paramètres sont reliés entre eux par le *nombre capillaire* qui est le rapport entre les forces visqueuses et la tension interfaciale.

$$Ca = \frac{\mu \vartheta}{\gamma} \quad (7)$$

Avec : γ : tension interfaciale N/m, μ : viscosité du fluide en Pa.s, et v : vitesse d'injection du fluide.

Des études ont montré l'effet de la gravité sur la saturation résiduelle en huile, ainsi le nombre de Bond (Bo) a été défini comme suit :

$$Bo = \frac{\Delta \rho g L^2}{\gamma} \quad (8)$$

Avec : $\Delta \rho$: différence de masse volumique (kg/m^3), g : accélération de la pesanteur (m/s^2) et L : grandeur caractéristique (m).

Afin de prendre en compte l'effet de tous ces paramètres sur la saturation résiduelle en huile, un nombre adimensionnel a été défini, il s'agit du « *Trapping Number* » ou le « *nombre total de piégeage* »

$$\text{Trapping number} = Ca + Bo \quad (9)$$

La figure 17 représente la courbe de désaturation capillaire. La saturation résiduelle en huile est tracée en fonction du Trapping Number. Ce mécanisme de piégeage correspond à un mécanisme au niveau du pore.

Le maximum de production du pétrole correspond à la valeur de saturation résiduelle en huile SO_R la plus faible qui est obtenue pour le Trapping Number N_t le plus élevé.

La figure 17 montre l'existence d'un seuil à partir duquel la récupération du pétrole est significative. Ainsi, pour obtenir une faible valeur de SO_R , il est nécessaire d'avoir un nombre de piégeage de l'ordre de 10^{-3} .

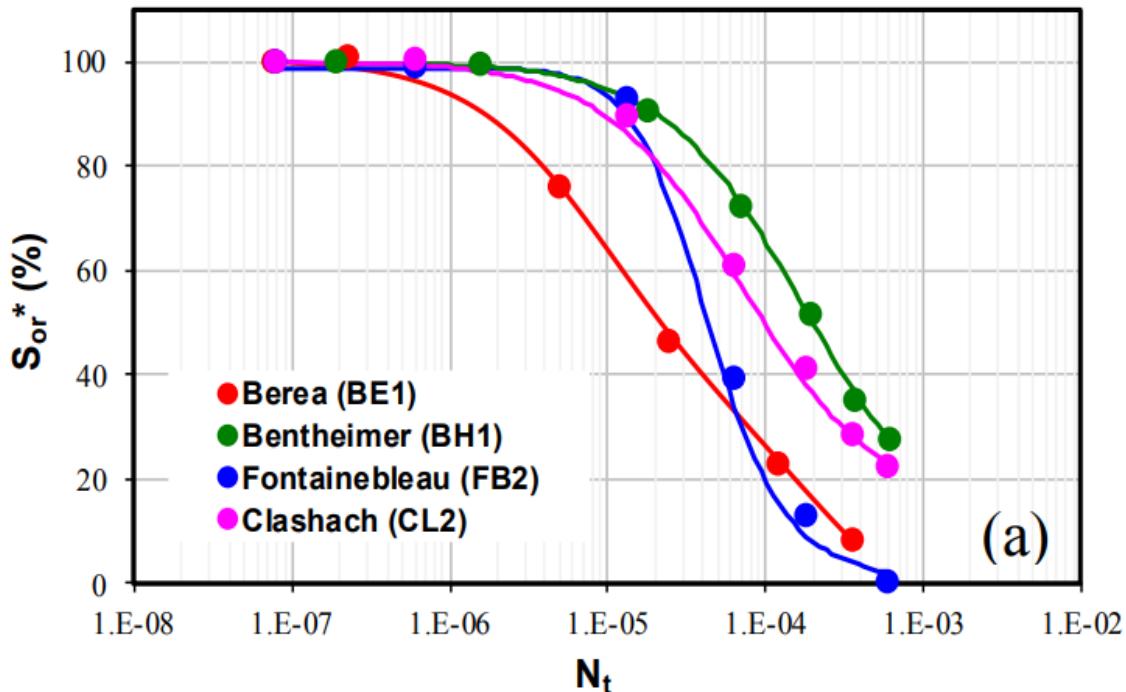


Figure 17 : Courbe de désaturation capillaire pour différents types de grès [32]

Pour ce faire, il est possible d'augmenter la viscosité du fluide injecté ou la vitesse d'injection ce qui permettrait d'augmenter la perte de charge et ainsi l'extraction des gouttes d'huiles piégées dans le milieu poreux.

Cependant, ces deux paramètres ne peuvent pas être augmentés indéfiniment sur le terrain, au vu de la puissance limitée des pompes et des conditions maximales de pression admissibles aux puits d'injection afin de ne pas fracturer la roche.

Il est donc indispensable de réduire la tension interfaciale entre l'eau et l'huile de façon significative pour avoir un nombre capillaire élevé et réduire la perte de charge nécessaire à l'écoulement des gouttes d'huiles piégées dans le milieu poreux. La réduction de la tension interfaciale peut se faire par l'injection de tensioactifs dans l'eau d'injection.

En pratique, le nombre total de piégeage obtenu à la fin de la récupération secondaire est de l'ordre de 10^{-8} . Or, pour une saturation résiduelle minimale, il faut avoir des nombres de piégeage totaux supérieurs à 10^{-3} . Cela ne peut se faire que par la réduction de la tension interfaciale de plus de quatre ordres de grandeurs.

La tension interfaciale entre l'eau et le pétrole est généralement comprise entre 15 et 40 mN/m. Cependant, pour atteindre un nombre de piégeage élevé, il faut des tensions interfaciales entre l'eau et le pétrole inférieures à 10^{-3} mN/m.

II.3.2.6 Tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui ont tendance à se positionner à l'interface de deux fluides non miscibles tout en réduisant la tension de surface. Pour l'GOR, ils sont utilisés pour réduire la tension interfaciale entre l'huile et l'eau et améliorer ainsi le déplacement de l'huile dans le réservoir.

Les tensioactifs sont constitués de deux parties : une partie hydrophile polaire qui présente donc une affinité pour l'eau et les solvants polaires, et une partie hydrophobe qui présente une affinité pour l'huile et les solvants apolaires.

Suivant la nature de la tête polaire, le tensioactif peut être anionique, cationique, non ionique ou amphotère.

II.3.2.6.1 Choix des tensioactifs dans l'GOR

Dans le cadre de la récupération assistée du pétrole par voie chimique, les tensioactifs anioniques sont les plus utilisés car ils présentent une faible adsorption sur les réservoirs notamment dans le cas des grès qui sont chargés négativement [33]. Les non-ioniques peuvent également être utilisés, mais bien qu'ils soient plus tolérants aux fortes salinités, la réduction de la tension interfaciale est moindre par rapport aux tensioactifs anioniques [34].

Assez souvent, un mélange de tensioactifs anioniques et non-ioniques peut être utilisé afin d'augmenter la résistance aux fortes salinités. Concernant les tensioactifs cationiques, du fait de leur charge positive, ils s'adsorbent fortement sur les grès cependant, ils peuvent être utilisés dans le cas des réservoirs carbonatés afin de changer la mouillabilité. D'autre part, les tensioactifs cationiques sont plus coûteux que les tensioactifs anioniques.

II.3.2.6.2 Concentration Micellaire Critique (CMC)

A très faible concentration, les molécules de tensioactif restent sous forme de monomères dissous et se placent à l'interface formant ainsi une monocouche qui permet d'abaisser la tension de surface. Lorsque la concentration des tensioactifs augmente, la place disponible à la surface se réduit et les molécules du tensioactif commencent à s'accumuler dans la solution. La queue hydrophobe des tensioactifs les rend peu soluble en phase aqueuse, ceux-ci s'agrègent spontanément au-delà d'une certaine concentration appelée *Concentration Micellaire Critique (CMC)* pour former des *micelles*.

Avant d'atteindre la CMC, l'ajout de tensioactif permet de réduire considérablement la tension de surface. Cependant, une fois que la CMC est atteinte, la tension de surface reste constante et l'ajout de tensioactif entraîne une augmentation du nombre de micelles dans la solution [Figures 18 et 19].

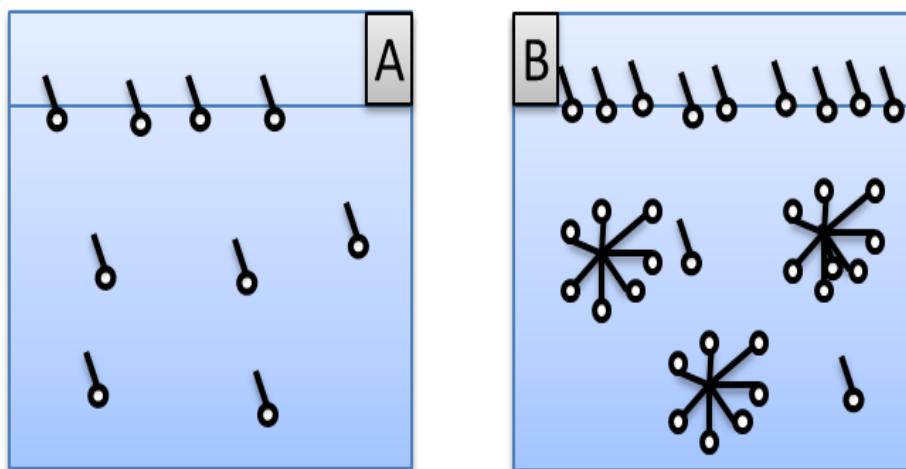


Figure 18 : Evolution de l'équilibre en fonction de la concentration en tensioactifs A : avant la CMC et B après la CMC.

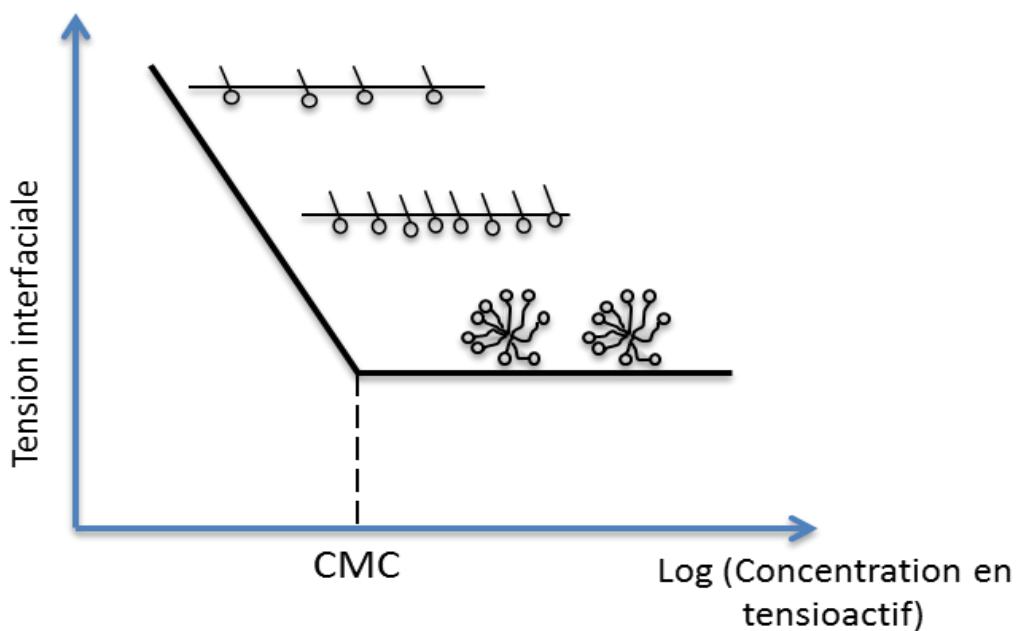


Figure 19 : Représentation de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif. A partir de la CMC, les tensioactifs s'assemblent en micelles.

II.3.2.7 Microémulsions

II.3.2.7.1 Définition des microémulsions

Reed & Healy [35], Hoar et Schulman, (cité en [36]) en 1943, ont décrit pour la première fois les microémulsions et les ont définies comme des systèmes colloïdaux de taille comprise entre 50 et 100 nm, transparents, de viscosité très faible, *thermodynamiquement stables* et dont la formation est spontanée et ne nécessite pas d'apports énergétiques importants.

II.3.2.7.2 Classification des microémulsions

Des diagrammes de phases simplifiés, des mélanges Eau/Huile/Tensioactif ont été proposés par Winsor (cité en [37]). Trois types d'équilibres de phases sont possibles suivant les solubilités des tensioactifs dans la saumure ou dans l'huile [38].

Winsor I (WI) : système diphasique constitué d'une microémulsion huile dans eau (O/W) contenant majoritairement le tensioactif, en équilibre avec un excès de phase organique.

Winsor II (WII) : système diphasique constitué d'une microémulsion eau dans huile (W/O) contenant majoritairement le tensioactif, en équilibre avec un excès de phase aqueuse.

Winsor III(WIII) : système triphasique constitué d'une microémulsion (type bicontinue ou phase éponge) contenant majoritairement le tensioactif, en équilibre avec un excès de phase aqueuse et de phase organique.

Les microémulsions de type « Winsor III » permettent d'obtenir des tensions de surface très basses, généralement inférieures à 10^{-3} mN/m [figure 20].

Dans le cas des tensioactifs anioniques, une augmentation progressive de la salinité de la phase aqueuse conduit à une diminution de la solubilité du tensioactif dans cette phase. Celui-ci devient alors progressivement majoritairement soluble dans la phase organique.

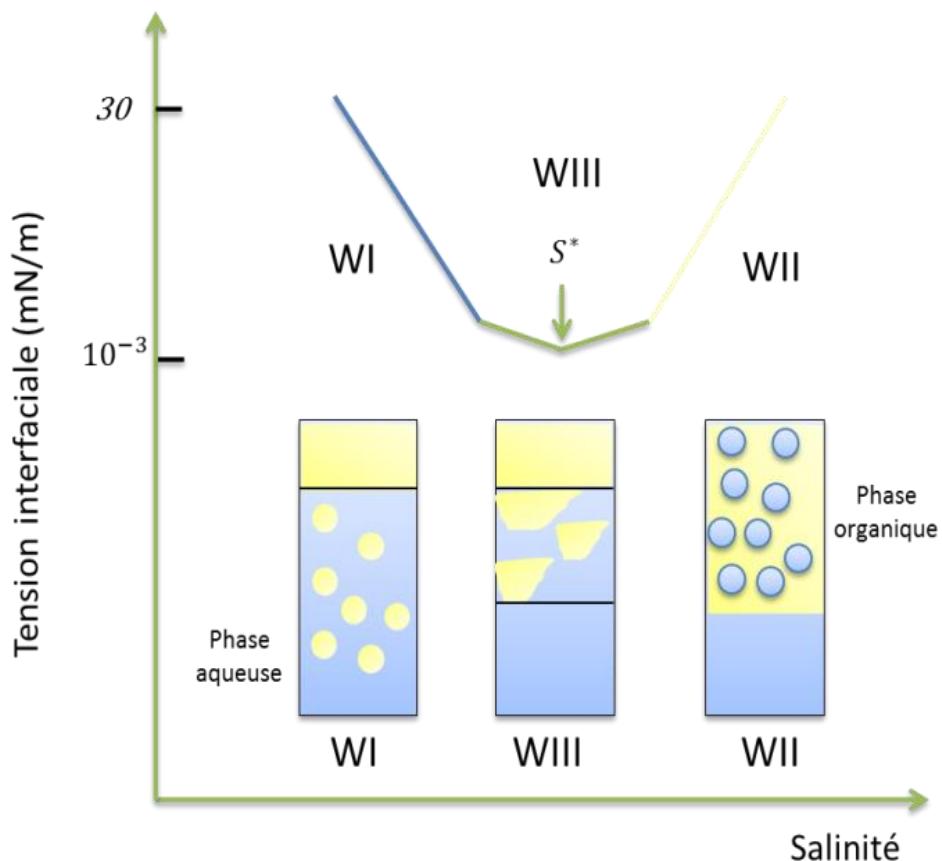


Figure 20 : Schéma représentant le passage d'un système de WI à WIII et puis un système de WII en fonction de la salinité

Ainsi, en faisant un balayage en salinité, on va d'un système WI à un système WII, en passant par le WIII qui correspond un à minimum de la tension interfaciale et à un maximum du ratio de solubilisation de l'eau et de l'huile (Figure 16). Notons qu'il existe un moyen d'estimer la valeur de la tension interfaciale à partir des ratios de solubilisation à partir de la loi de Huh [39] définie par l'équation suivante :

$$\gamma = \frac{C}{\sigma_i^2} \quad (10)$$

Avec : C : la constante de Huh (0.3) qui est une valeur empirique.

γ : la tension interfaciale N/m.

σ_i : le ratio de solubilisation de la phase i, V_i/V_s , avec V_i volume de la phase i et V_s , volume de la phase surfactant.

II.3.2.8 Adsorption des tensioactifs

D'un point de vue économique, un des principaux facteurs limitants pour la mise en œuvre du procédé d'GOR chimique est l'adsorption des tensioactifs.

Plusieurs études [40,41] ont montré qu'une partie des tensioactifs reste retenue dans le milieu poreux. En effet, certains tensioactifs peuvent s'adsorber sur la surface du milieu poreux.

L'adsorption des tensioactifs est due aux interactions entre les molécules de surfactants et les minéraux de la roche (forces électrostatiques et de Van Der Waals). Ces interactions diffèrent en fonction du type de tensioactif, mais aussi en fonction de la température, du pH, de la salinité du réservoir, de la présence d'un co-surfactant ou co-solvant.

L'adsorption du tensioactif sur la roche est un paramètre déterminant lors la récupération assistée du pétrole par injection de tensioactifs. Ainsi, des études récentes concernent la réduction de l'adsorption par injection d'additifs spécifiques appelés inhibiteurs d'adsorption [42,43].

II.3.3 Récupération assistée du pétrole par injection d'alcalins (Alkaline flooding)

Une autre technique très utilisée dans le cadre de la récupération assistée du pétrole par voie chimique est l'injection d'alcalins [44,45]. Cette technique consiste à injecter des alcalins tels que l'hydroxyde de sodium ou les carbonates de sodium dans les eaux d'injection. Ces derniers peuvent réagir avec les composés acides du pétrole (acides carboxyliques ou naphténiques) formant ainsi des savons (tensioactifs) à l'intérieur du réservoir pétrolier [14]. Ces tensioactifs vont permettre de réduire la tension interfaciale entre l'eau et le pétrole.

II.3.4 Récupération assistée du pétrole par injection d'alcalins-tensioactif-polymère (ASP flooding)

Dans le but de réduire les coûts d'investissement des procédés de récupération assistée du pétrole par voie chimique, les trois techniques décrites précédemment peuvent être combinées [46–49]. Cela permet de réduire les volumes de formulations à injecter et de tirer profit des synergies qui peuvent exister entre les différents produits.

Ainsi, dans les procédés classiquement mis en œuvre, une solution de tensioactifs est injectée dans le réservoir pétrolier en premier, suivie d'une solution de polymère plus visqueuse et, par conséquent moins mobile, afin de pousser la formulation de tensioactif. Enfin, le réservoir est balayé par de l'eau de chasse [Figure 21].



Figure 21: Représentation des différentes étapes successives d'injection d'un procédé surfactant-polymère

D'autres procédés consistent à injecter le polymère et le tensioactif dans la même formulation afin de réduire les volumes de fluides à injecter. Cependant, des études ont montré qu'il existe des interactions entre le polymère et le tensioactif ce qui peut conduire à une séparation de phase de la formulation et réduire l'efficacité du procédé. L'objectif de la thèse est par conséquent de comprendre les phénomènes d'interactions surfactant-polymère et leurs impacts sur la récupération de l'huile.

II.4 Compatibilité surfactant-polymère

Lors de la mise en œuvre de procédés d'GOR chimique fondés sur l'injection de tensioactifs et de polymères, certains problèmes ont été observés :

- ✓ Démixtion des formulations,
- ✓ Vitesses de propagation différentes des deux solutions conduisant à une séparation des espèces par différents effets de rétention.

Plusieurs chercheurs [50–55] se sont intéressés à l'étude des interactions surfactant-polymère. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux différents travaux réalisés sur la compréhension des phénomènes d'interactions surfactant-polymère en volume et en écoulement. Et par la suite nous nous intéresserons aux solutions proposées dans la littérature pour réduire les phénomènes de séparation de phase.

Trushenski [3] et Trushenski & al [4] sont les premiers à aborder le problème des interactions surfactant-polymère. Ces auteurs ont rapporté que la présence d'un polymère dans une solution de tensioactifs conduit à une séparation de phase et ont défini le concept de l'incompatibilité surfactant-polymère (SPI).

Par la suite d'autres auteurs se sont intéressés au problème, dont Pope & al [5], qui ont défini la concentration électrolyte critique « CEC » correspondant à la concentration minimale en sel à partir de laquelle la formulation surfactant-polymère démixe.

Les phénomènes d'interactions surfactant-polymère peuvent être observés dans les expériences d'injection de fluides dans le milieu poreux (dynamique) ou lors de la construction de diagrammes de phases des systèmes à injecter (statique).

II.4.1 Etude de la compatibilité surfactant-polymère en écoulement

Trushenski & al [4] se sont intéressés aux phénomènes d'interactions surfactant-polymère en écoulement. Ces auteurs ont conduit des essais d'injections de fluides complexes dans un milieu poreux et ont étudié les différentes interactions fluide-fluide et fluide-roche dans le milieu poreux.

Ils ont effectué des essais d'écoulements sur des roches de Berea de 5 cm de diamètre et de 40 cm de longueur. En premier, une saumure est injectée dans la roche, suivie d'une solution micellaire permettant la réduction de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile. Par la suite, une solution de polymère est injectée et enfin de l'eau de chasse. La composition des différents fluides est représentée dans la figure 22.

Du fait de l'adsorption des tensioactifs sur la roche et du volume de pore inaccessible (IPV), le polymère se déplace beaucoup plus rapidement que la solution micellaire. Ainsi, le polymère se retrouve en contact du bouchon micellaire après quelques volumes de pores injectés. Afin d'identifier la SPI, Trushenski & al ont utilisé deux méthodes : la première consiste à analyser les effluents à la sortie du milieu poreux et la deuxième consiste à mesurer la perte de charge à travers le milieu poreux pour remonter ainsi au rapport de mobilité.

1.8 PV	0.23N NaCl Brine
0.8 PV	Second Wall Creek Crude Oil
0.4 PV	Preflush (Waterflood) 0.23N NaCl
1.3 PV	5:3, Mahogany AA:IPA in 92% 0.23N Brine (Amoco 231)
1.1 PV	1000 ppm Kelzan MF Biopolymer 1% ETOH, 0.05N NaCl
0.5 PV	0.05N NaCl

Figure 22 : Caractéristiques des fluides injectés dans le BERA [4]. PV correspond au volume de formulation injecté.

Les principaux résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 23 :

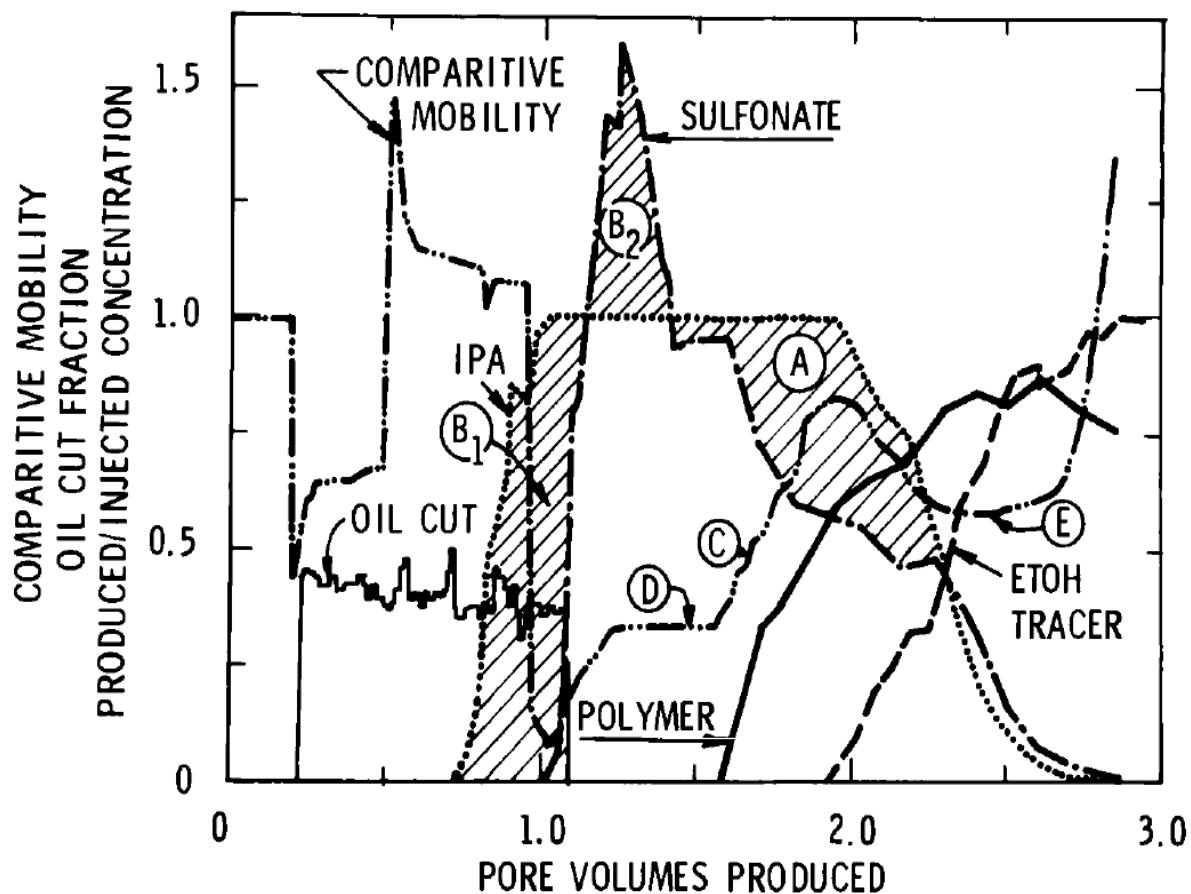


Figure 23 : Concentration dans les effluents et ratio de mobilité en fonction du volume de formulation injecté [4] Cette figure montre les différents profils de concentration des différents produits injectés dans la roche, par ordre : éthanol, sulfonates, polymère. Ainsi que la récupération d'huile et le ratio de mobilité.

La figure 23 montre l'existence d'un volume de pore inaccessible au polymère (IPV), en effet, le polymère se déplace plus rapidement que le traceur (éthanol). Ainsi, la solution de polymère se retrouve en contact du bouchon micellaire. Le profil de concentration du tensioactif montre une diminution de la concentration de ce dernier lorsque celui-ci est en contact avec le polymère (zone A). Cette diminution de la concentration en tensioactif est une caractéristique de l'incompatibilité surfactant-polymère (SPI).

L'effet de la SPI peut être aussi observé sur le profil de mobilité. En effet, dans la zone de contact entre la solution de polymère et le bouchon micellaire (zone C), la mobilité du fluide est plus grande que celle du bouchon micellaire (zone D) et que celle du polymère (zone E). Ainsi, une grande mobilité du fluide est une caractéristique de la SPI.

Szabo [7] a pour sa part comparé les courbes de percées d'une solution de polymère après l'injection d'un bouchon micellaire. Deux expériences ont été réalisées, lors de la première expérience, l'injection du tensioactif est suivie par l'injection de saumure et puis par une solution de polymère. Tandis que dans la deuxième, le polymère est directement injecté après le bouchon micellaire.

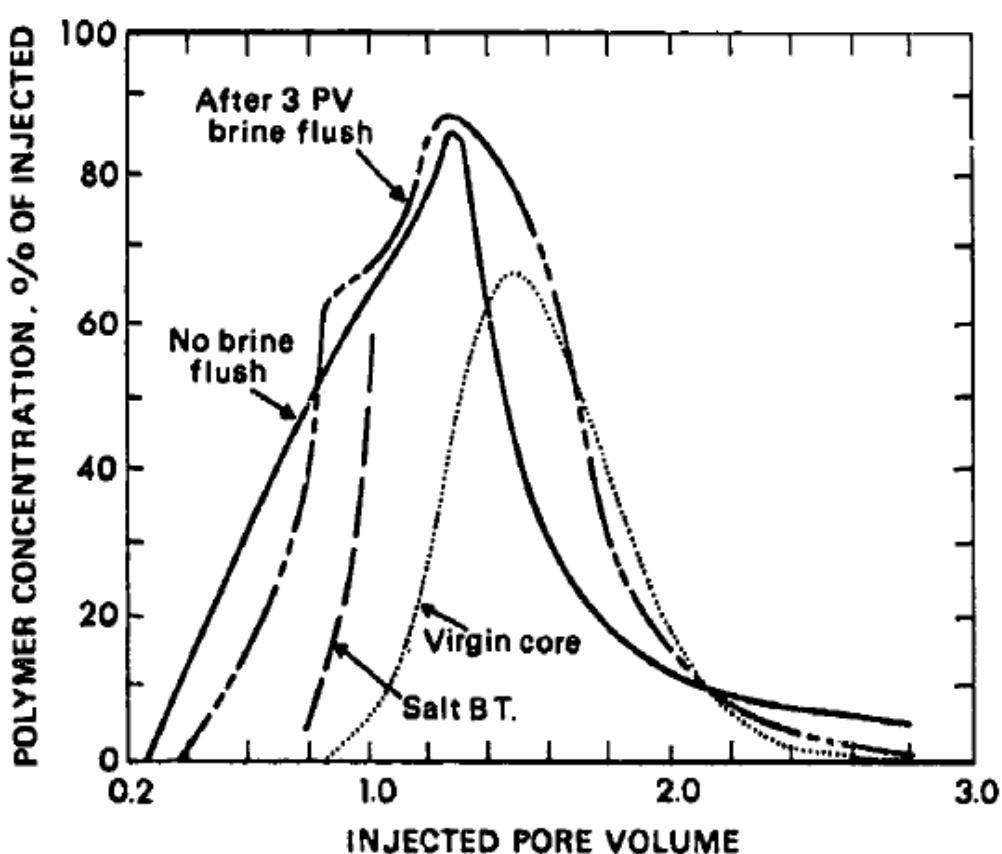


Figure 24 : Cette figure montre une comparaison des profils de concentration en polymère lors de l'injection d'une solution de polymère dans un milieu poreux après l'injection d'un bouchon micellaire [7](dans le premier coreflood le polymère est injecté directement après le bouchon micellaire, tandis que dans le deuxième coreflood, le polymère est injecté après l'eau de chasse).

La figure 24 montre que la courbe de percée du polymère (après l'injection de saumure) est en avance par rapport à celle du traceur, ceci s'explique par la faible rétention du polymère et par l'existence d'un volume de pore inaccessible (IPV). Lorsqu'aucune saumure ne suit le bouchon micellaire, la percée se produit beaucoup plus rapidement, ainsi d'après Szabo, ce phénomène pourrait être expliqué par les interactions surfactant-polymère (SPI).

II.4.2 Etude de la déémixtion surfactant polymère en volume

La réalisation de diagrammes de phases permet de déterminer les zones de mélange (compatibilité) et de séparation (incompatibilité) des formulations surfactant-polymère.

II.4.2.1 Paramètres influençant la démixtion

Plusieurs paramètres pourraient être à l'origine de la démixtion surfactant-polymère. Ainsi beaucoup d'études ont été menées dans ce sens afin de déterminer l'influence de chaque paramètre sur la démixtion.

Pope & al [5] ont fait une étude systématique du comportement de mélanges de polymères et de tensioactifs (anionique ou non-ioniques), en présence ou non d'huile. Les diagrammes de phases réalisés montrent que pour chaque système, il existe des zones de mélange et de zones de séparation.

Ils ont aussi montré que la CEC est indépendante du polymère [Figure 25], du tensioactif et de leurs concentrations. En revanche, la CEC est une fonction de la température [Figure 26], i.e. elle augmente avec la température dans le cas des tensioactifs anioniques et diminue dans le cas des tensioactifs non ioniques. Leurs expériences montrent aussi que le volume de la phase riche en tensioactifs est proportionnel à la concentration en tensioactif [Figure 27].

Cependant, il apparaît que les tensioactifs anioniques sont davantage compatibles avec les polymères que les tensioactifs non-ioniques et ceci pourrait être expliqué par la solubilité des tensioactifs dans la saumure.

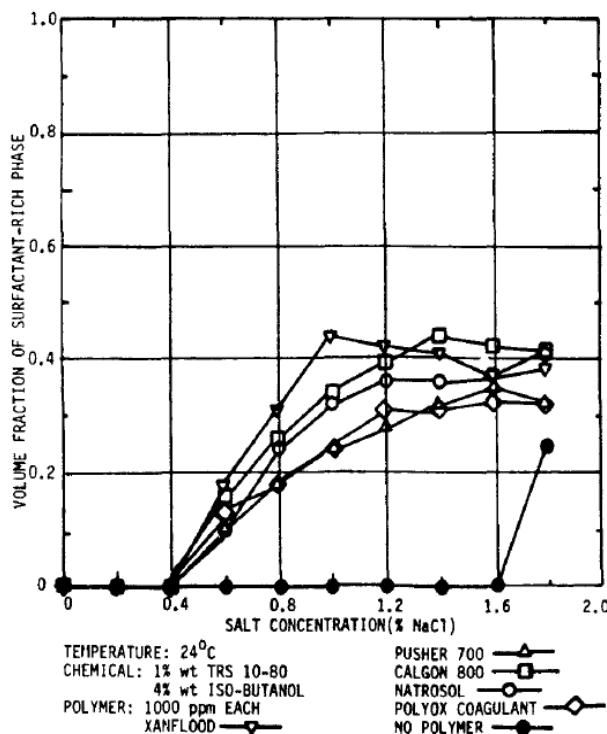


Figure 25 : Influence de la nature du polymère sur la CEC à T=24° [5]. Les différentes courbes montrent que le % volumique de la phase démixée ne dépend pas de la nature du polymère mais de la salinité de la solution (Le % volumique de la phase démixée est de presque de 40% peu importe le polymère). Cependant, on remarque une différence en absence du polymère i.e. la démixtion de la formulation ne se produit qu'à partir d'une concentration en sel de 1.6% alors qu'elle est de 0.4% en présence des polymères.

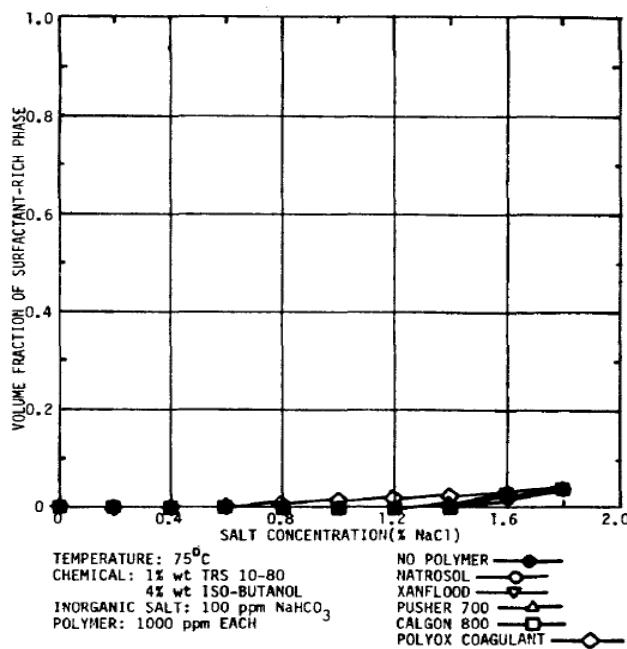


Figure 26 : Influence de la nature du polymère sur la CEC à T=75° [5]. Le graphe montre que le % volumique de la phase démixée dépend de la température. A température ambiante [figure 26], la demixtion se produit à partir d'une concentration en sel de 0.4%, alors que à T=75°C, la démixtion se produit à partir d'une concentration en sel de 1.2%.

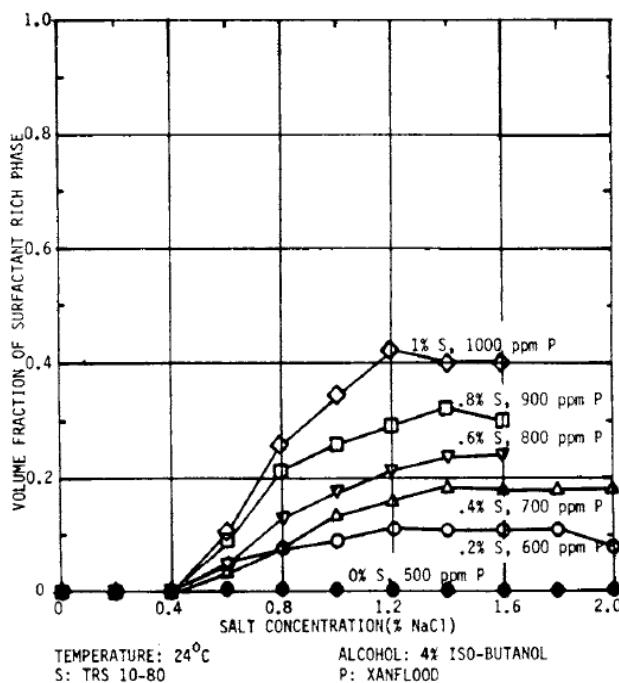


Figure 27: Influence de la concentration en tensioactif sur le pourcentage volumique des phases démixées pour différents mélanges [5]. Les différentes courbes montrent que plus la concentration en tensioactif et/ou en polymère est grande, plus le % volumique de la phase démixée est grand.

Szabo [7] a montré lors de ses expériences l'existence de deux phases, une phase riche en polymère et une autre riche en tensioactif. Il a montré aussi que la salinité de la saumure ainsi que la concentration du polymère ont un effet sur le pourcentage volumique des deux phases séparées.

Yang [6] a pour sa part étudié l'influence de la salinité de la saumure, l'influence de la nature du polymère, l'influence de la concentration en tensioactif et enfin l'influence du solvant. Comme dans les études précédentes, il a montré que la salinité de la saumure affecte la compatibilité du système i.e. : quand la salinité est plus grande que la CEC, le système démixe et présente une séparation de phase.

Yang [6] a montré aussi qu'une grande concentration en tensioactif ou en polymère conduit à diminuer la valeur de la CEC augmentant ainsi la séparation de phase. Les mesures de viscosités réalisées par Yang montrent que la viscosité de la phase légère est supérieure à celle de la phase lourde, cependant les viscosités sont supérieures à la viscosité initiale du polymère dans la saumure.

II.4.3 Réduction de l'incompatibilité surfactant-polymère

Plusieurs travaux ont été réalisés dans le but de réduire l'incompatibilité surfactant-polymère :

Yang [6] a étudié l'effet de l'ajout d'un additif polyanion inorganique (par exemple : du phosphate ou du silicate ou les deux) et a montré que l'ajout de cet additif permettait d'augmenter la valeur de la CEC réduisant ainsi la séparation de phase.

Trushenski [3] a pour sa part montré par la réalisation de diagrammes de phase que l'abaissement de la salinité du bouchon micellaire lors de l'écoulement dans un milieu poreux permettrait de réduire l'incompatibilité SPI. La même conclusion a été faite par Szabo [7].

Une autre manière de réduire l'incompatibilité surfactant-polymère est l'ajout d'un co-surfactant ou de solvant dans le système [3,6,8]. Cependant, l'ajout du solvant qui se fait en grande quantité ne pourrait être applicable à un procédé industriel qui doit être viable économiquement.

II.4.4 L'effet de l'incompatibilité surfactant –polymère dans les procédés de production de pétrole

Les effets de l'incompatibilité surfactant-polymère sur la récupération du pétrole ne sont pas encore bien connus. En effet, certaines études montrent des effets positifs [9] et d'autres négatifs [10] [56].

Généralement, tous les travaux effectués sur ce sujet montrent un effet négatif sur l'adsorption des tensioactifs. La quantité de tensioactif qui s'adsorbe sur le milieu poreux doit être la plus basse possible. Cependant, l'incompatibilité surfactant-polymère (SPI) conduit dans la plupart des cas à l'augmentation de la quantité de tensioactif adsorbée sur la roche, augmentant ainsi les quantités de tensioactif nécessaires pour une efficacité optimale du procédé.

Trushenski [3] a montré lors des expériences qui consistent à injecter un bouchon micellaire suivi de l'injection de polymère que 1/3 de la quantité de tensioactif adsorbé dans le milieu poreux est imputable à l'incompatibilité surfactant-polymère.

Szabo [7] a fait le même constat que Trushenski et a montré aussi que l'incompatibilité surfactant-polymère fait diminuer la quantité d'huile produite par le procédé d'injection de tensioactif et de polymère [Figure 28].

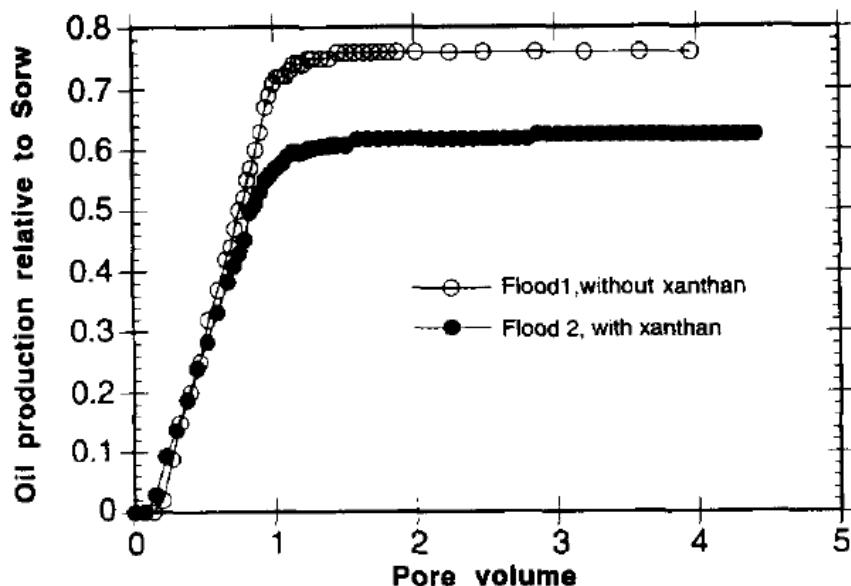


Figure 28 : Comparaison de la production de l'huile avec et sans l'injection de polymère dans la solution de tensioactif [55]. La figure montre que la production d'huile est plus faible dans le cas où le polymère est présent dans le bouchon micellaire.

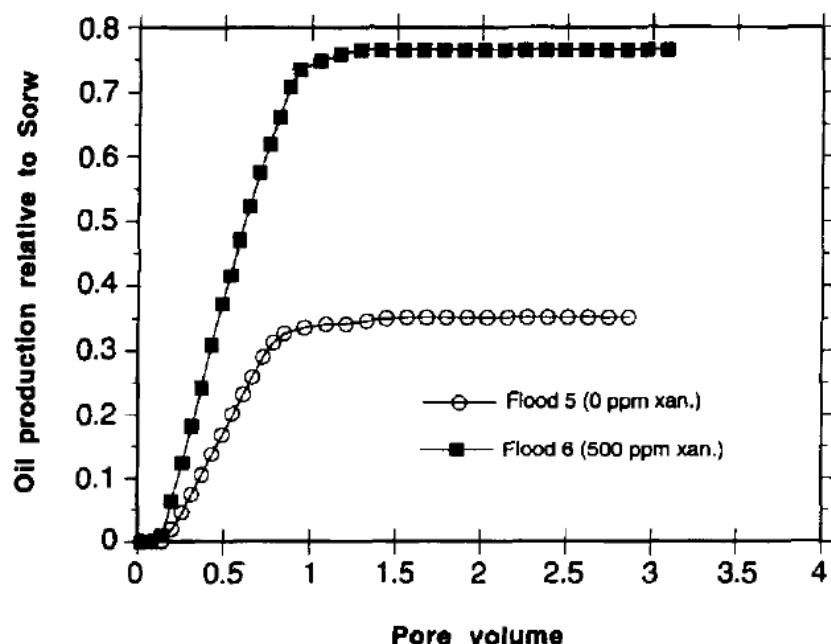


Figure 29 : Comparaison de la production de l'huile avec et sans l'injection de polymère dans la solution de tensioactif [47]. La figure montre que la production d'huile est plus grande dans le cas où le polymère est présent dans le bouchon micellaire.

II.5 Compréhension des phénomènes de compatibilité surfactant-polymère

II.5.1 Modèle association

Nagarajan & al [57] ont proposé un modèle expliquant les liaisons entre les tensioactifs et les polymères en se basant sur le modèle *d'équilibre multiple* généralement utilisé pour décrire les interactions ligands –protéines en biologie. Le modèle est basé sur l'hypothèse que le polymère pourrait être considéré comme une surface sur laquelle les molécules de tensioactifs peuvent s'accumuler tout en tenant compte de la formation des micelles.

Cabane [58] a étudié pour sa part le système PEO-SDS (polymère polyoxyde d'éthylène et tensioactif sodium dodécyl sulfate). Il a montré que des particules complexes se forment dans l'eau par l'association spontanée de macromolécules de PEO avec les petites molécules amphiphiles de SDS et qu'il existe une concentration critique de SDS pour la formation des agrégats. Ces agrégats [Figure 30] ont été analysés par des expériences de diffusion de neutrons et ils ont obtenu la structure suivante :

- ✓ Chaque agrégat contient une macromolécule de polymère qui occupe le même volume qu'une macromolécule libre.
- ✓ Les molécules de tensioactifs d'un agrégat sont associées en sous unités semblables aux micelles formées par la solution de SDS pur. Ces sous unités sont adsorbées sur la macromolécule.

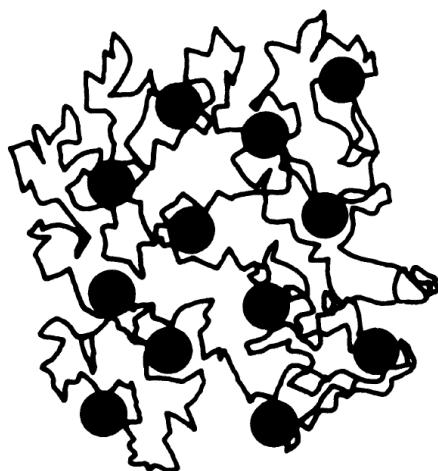


Figure 30 : Représentation de la structure SDS+PEO [50]. Dans ce modèle et ce type d'associations, les micelles de SDS ne sont pas collées entre elles.

II.5.2 Modèle de séparation de phase

Yang & al [6] ont expliqué le phénomène de séparation de phase par la théorie de stabilisation des colloïdes (théorie DVLO) en considérant le couple tensioactif-polymère comme un système colloïdal.

Yang & al ont considéré le polymère (HPAM) comme étant une particule colloïdale du fait que le polymère dans l'eau se dissocie en macromolécules chargés négativement [Figure 31]. Ainsi, ces dernières peuvent être considérées comme étant des macromolécules de polymère avec une charge négative.

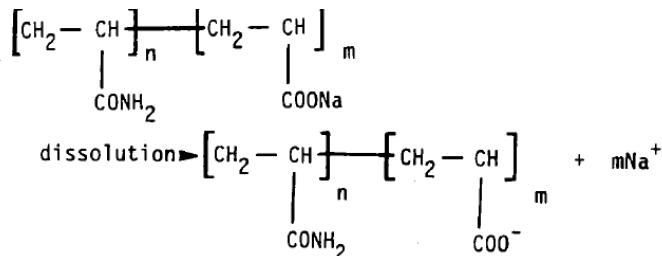


Figure 31: Dissociation du HPAM dans l'eau

Ils ont aussi considéré les micelles de tensioactif comme des macromolécules de polymère avec une charge négative. Ainsi, le système *polymère 1 (PHAM) / Polymère 2 (tensioactif) / solvant* peut être considéré comme un système colloïdal. En posant les hypothèses suivantes :

- ✓ Le polymère 1 et le polymère 2 peuvent être considérés comme des grains sphériques.
- ✓ Le nombre de micelles dans la solution de tensioactif est une fonction de la concentration du tensioactif.

- ✓ Pour une concentration donnée, l'ajout d'un solvant (alcool) augmente la compatibilité du système tensioactif-polymère.

Par conséquent, l'incompatibilité surfactant-polymère pourrait être expliquée par la théorie DVLO de la stabilité des colloïdes.

A l'intérieur de la solution, il existe généralement deux types d'interactions : interactions électrostatiques répulsives (ϕ_R) dues aux charges portées par les particules colloïdales et des forces d'attractions de Van der Waals qui dépendent généralement des tailles des particules (ϕ_A).

La diminution de la concentration en électrolyte ou l'augmentation de la charge font augmenter les forces répulsives et affaiblissent la tendance des macromolécules à se regrouper. Ainsi, quand la salinité est faible $\phi_A < \phi_R$ ce qui signifie l'existence d'un seuil de potentiel empêchant la coalescence des macromolécules [Figure 32], donc la compatibilité est bonne et il n'y aura pas de séparation de phase.

Cependant, quand la salinité augmente, les forces répulsives diminuent du fait de la diminution de la charge des macromolécules ainsi $\phi_A > \phi_R$. Par conséquent, le seuil disparait conduisant à une flocculation des particules colloïdales et une séparation de phase.

La salinité au point $\phi_A = \phi_R$ correspond à la concentration électrolyte critique (CEC).

L'ajout d'un solvant fait augmenter les forces répulsives augmentant ainsi la compatibilité du système.

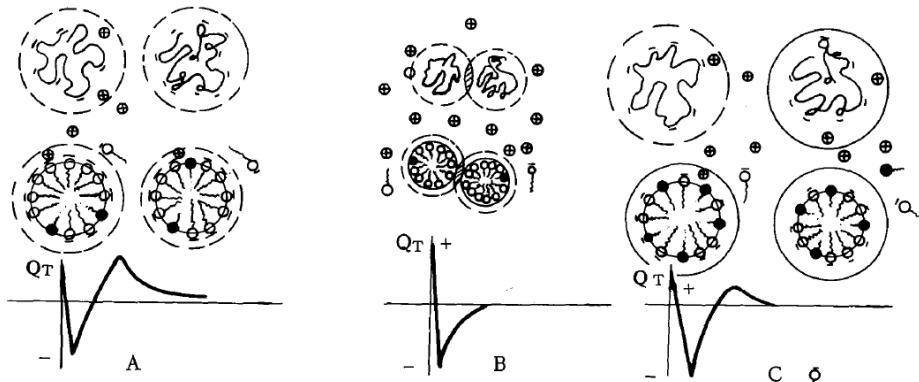


Figure 32: Explication de l'incompatibilité surfactant-polymère par la théorie DVLO [6]

Siano et Bock [59] ont utilisé pratiquement la même approche que Yang en considérant que la microémulsion conserve son intégrité quand elle est mise en contact avec une solution de polymère. Ainsi, ils ont considéré, que thermodynamiquement, la microémulsion se comporte comme une solution de macromolécules. Le diagramme de phase du système polymère-tensioactif sera alors similaire à un système Polymère₁/Polymère₂/Solvant.

La séparation de phase décrite précédemment pourrait être modéliser par une transition de phase fluide/solide.

II.6 Modélisation du diagramme de phase gaz/solide

La séparation de phase décrite si elle concerne une séparation entre une phase de vésicules de gouttelettes gonflées peut être modélisée par une transition de phase gaz/ solide.

Les travaux réalisés par Bibette [60] et Poulin [61] permettent de décrire les équilibres gaz/solide dus à des interactions de déplétion . Cela consiste à exprimer analytiquement les énergies libres du solide et du gaz, pour ensuite déterminer le diagramme de phase à partir de la règle de la tangente commune (égalité des pressions et des potentiels chimiques des phases en équilibre).

La détermination de la fraction de vésicules ϕ se fait par les modèles de sphères dures dont l'objet est de comprendre l'organisation d'une suspension de sphère. La détermination de ϕ se fait par l'équation 11. Avec : η_0 : Viscosité du solvant à cisaillement nul. η : Viscosité de la solution.

$$\eta(\phi) = \eta_0(1 - \frac{\phi}{\phi_s})^{-2} \quad (11)$$

Si on fixe la fraction solide ϕ_s à 0.74, une simple équation permet de trouver la fraction volumique du gaz à partir de laquelle il y a déplétion. L'énergie libre de la phase gaz qu'on a assimilé à un gaz parfait, peut être décrite par l'énergie libre de ce dernier :

$$F^G = \frac{KT}{v} (\Phi \ln \Phi + \Phi(\mu_0^G - 1)) \quad (12)$$

Avec v : volume d'une seule particule. K : constante de Boltzman. T : température. μ_0^G : Potentiel chimique de référence de la phase gaz.

L'énergie libre de la phase fluide donnée par l'équation suivante :

$$f^S = \frac{KT}{v} \phi_s (\beta U_0 + \mu_0^S) \quad (13)$$

Avec : μ_0^S : Potentiel chimique de référence de la phase solide.

L'énergie d'adhésion U_0 se détermine ainsi par l'équation :

$$\beta U_0 = \ln \Phi - \frac{\Phi}{\phi_s} + (\mu_0^G - \mu_0^S) \quad (14)$$

Avec :

$$\mu_0^G - \mu_0^S = \ln \left(\left(\frac{2\pi}{3} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{6}{\pi} \alpha^{-3} \right) \quad (15)$$

Pour : $\alpha = 10$ [60] .Ainsi : $\mu_0^G - \mu_0^S = -5,18$

Si on remplace dans l'équation la valeur de $\mu_0^G - \mu_0^S$ dans l'équation 14, nous pouvons ainsi exprimer l'énergie d'interaction U_0 en fonction des fractions volumiques de la phase fluide. Ce modèle sera utilisé pour mesurer le paramètre U_0 dans des agrégats de vésicules.

II.7 But de la thèse

L'étude bibliographique que nous venons de réaliser montre qu'à ce jour il n'existe pas d'études qui font le lien entre la stabilité et la rhéologie des formulations surfactant-polymère et leur injectivité. Ainsi, l'objectif de cette thèse est, dans un premier temps, de caractériser la séparation de phase des formulations EOR en volume. Dans un second temps, l'écoulement de ces formulations en milieu poreux sera étudié afin de déterminer les effets de la séparation de phase sur les variations de la perte de charge et de la rétention des produits chimiques dans les milieux poreux. Finalement, les effets sur la récupération d'huile seront évalués lors des expériences diphasiques.

Afin de répondre à ces questions, la thèse sera jalonnée en plusieurs étapes :

- Caractérisation des formulations EOR : Réalisation des différents diagrammes de phase des différents systèmes pour déterminer les zones de mélanges et de séparation, étude des paramètres qui pilotent la démixtion tels que la concentration en produits chimiques et la viscosité des formulations. Le comportement des différentes phases obtenues après la séparation de phase seront caractérisées (viscosité, teneur en tensioactifs, taille des agrégats) dans le but de comprendre quels sont les mécanismes pilotant la séparation de phase.
- Etude de la séparation en écoulement dans un milieu poreux : dans un premier temps, les formulations EOR seront injectées dans les micromodèles afin de visualiser l'écoulement des formulations et les phénomènes de bouchage à l'intérieur du poreux. Ces expériences ont pour but de déterminer les conditions d'injections des formulations dans les milieux poreux réels.
- Expériences de récupération d'huile : Les effets sur la récupération additionnelle d'huile seront évalués, et de nouvelles méthodologies seront développées pour tenir compte des effets de la séparation.

Chapitre III

Caractérisation des
formulations EOR

Chapitre III. Caractérisation des formulations EOR

L'objectif de ce chapitre est de caractériser des formulations EOR. En premier lieu, nous allons nous intéresser aux formulations de surfactants modèles. Nous allons décrire la composition de ces formulations, leur stabilité, taille des particules et leur comportement rhéologique.

Dans un second temps, nous allons nous focaliser sur les formulations surfactant-polymère. D'abord, nous allons regarder l'effet de l'ajout du polymère sur la stabilité des formulations. Ensuite, nous allons décrire les instabilités de ces formulations en déterminant les différents paramètres qui pilotent ces instabilités.

Enfin, nous allons décrire le comportement rhéologique des formulations surfactant-polymère et nous allons déterminer le paramètre U_0 qui permet de déterminer la force entre les flocs.

III.1 Matériels et méthodes

Dans un premier temps, nous allons décrire les méthodes et les matériels utilisés pour la caractérisation de formulations EOR. Ces méthodes peuvent être classées en quatre catégories :

III.1.1 Techniques de mesure des propriétés interfaciales

III.1.1.1 Lame de Wilhelmy

Le principe de cette méthode est basé sur la mesure de la force. Le système de mesure est une lame en platine suspendue verticalement et de géométrie connue. Le bord inférieur de la lame est mis en contact avec l'échantillon liquide ; il est happé par celui-ci. La force résultante de ce mouillage est mesurée en tirant la lame jusqu'au niveau de la surface du liquide, juste avant que la lame ne « décroche ».

La tension superficielle est déterminée par l'équation :

$$\gamma = \frac{F}{P \cdot \cos\theta} \quad (16)$$

Avec : P : Périmètre ou longueur mouillée en m et F : la force en mN, θ : angle de contact entre la tangente de la ligne de mouillage et la surface de la lame.

III.1.1.2 Goutte tournante

La goutte tournante est une méthode de tensiométrie permettant de mesurer des tensions interfaciales inférieures à 1 mN/m. Cette méthode repose sur la déformation d'une goutte soumise à une force centrifuge. Pour cela, une goutte de la phase « légère » est introduite au centre d'un capillaire contenant la phase la plus dense. Ce capillaire est alors mis en rotation. La vitesse de rotation est choisie de manière à ce que la longueur de la goutte à l'équilibre soit supérieure à quatre fois son rayon r. Lorsque l'équilibre est atteint, la force centrifuge et celle de surface s'équilibreront, la tension interfaciale est donnée alors par l'équation suivante :

$$\gamma = \frac{1}{4} \Delta \rho \omega_1^2 r^3 \quad (17)$$

Avec : $\Delta \rho$: Différence de masse volumique entre les deux phases, ω : Vitesse de rotation et r le rayon de la goutte.

III.1.2 Techniques de mesure de la transmission de lumière

III.1.2.1 Turbiscan

Le Turbiscan® Ma 2000 est un appareil de caractérisation optique des dispersions liquides qui fonctionne à température ambiante.

L'échantillon à analyser est contenu dans un tube. Une tête de mesure effectue le long du tube un balayage vertical en émettant un faisceau dans le proche infra-rouge. La lumière rétro diffusée et transmise par l'échantillon est mesurée à l'aide de détecteurs.

Par l'intermédiaire d'un ordinateur, on obtient des profils ou spectres de transmission et de rétro diffusion c'est-à-dire des courbes indiquant le flux de lumière transmise et rétro diffusée (exprimé en % par rapport à des étalons externes) en fonction de la hauteur de l'échantillon (exprimée en mm).

La variation des spectres en fonction du temps permet de détecter des phénomènes de crémage, flocculation, coalescence et sédimentation.

III.1.3 Techniques de mesure de la taille des particules

III.1.3.1 Cryo TEM

La Cryo-microscopie électronique à transmission permet de visualiser la structure des agrégats formés en solution aqueuse. Le principe de la méthode consiste à congeler (dans l'éthanol liquide et puis l'azote liquide) très rapidement des systèmes dispersés en milieux aqueux afin de conserver la structure des agrégats dans une glace pour les observer en suite au MET dont le principe consiste à transmettre un faisceau d'électrons à travers un échantillon. Ces mesures ont été réalisées à Solvay Aubervilliers.

III.1.3.2 DLS (nanosizer)

La mesure de la taille des particules par l'appareil Nanosizer™ de Malvern se base sur le mouvement aléatoire des particules en solution, appelé *mouvement brownien*. Le mouvement de particules sans interactions entre elles, dispersées dans un solvant est décrit par le phénomène de diffusion. L'équation de Stockes- Einstein permet de remonter au rayon hydrodynamique R_h d'une particule à partir de son coefficient de diffusion D :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (18)$$

Avec K_B : la constante de Boltzman. η : viscosité du solvant et T : température

Un faisceau Laser est envoyé sur l'échantillon. L'intensité mesurée est récupérée à 90°. La fonction d'autocorrélation du signal permet de mesurer le coefficient de diffusion et donc la taille des particules si elles sont monodisperses. Dans le cadre d'une solution polydisperse, le logiciel ajuste la fonction d'autocorrélation avec une somme d'exponentielles. Les pré-facteurs des exponentielles permettent d'obtenir la distribution de taille en intensité. Des distributions en nombre ou en volume peuvent être ensuite déduites.

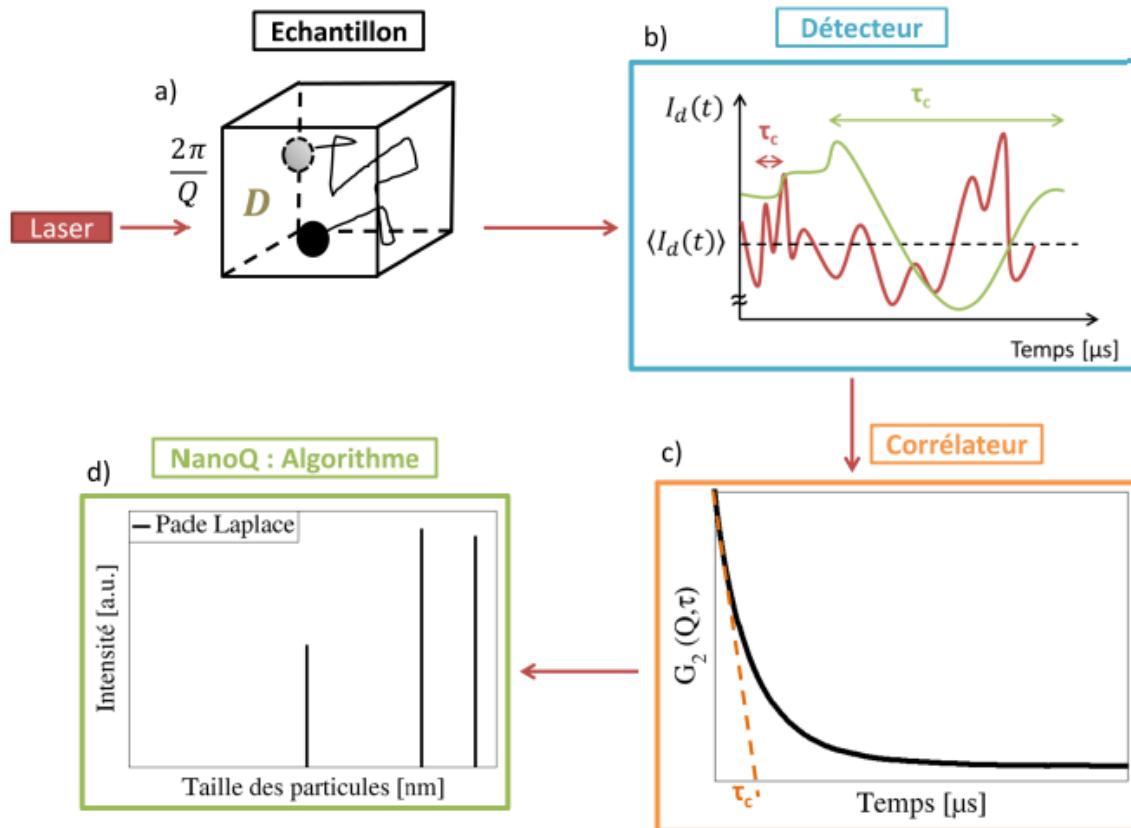


Figure 33: Principe de fonctionnement de la DLS [62]. a) Interaction Laser- Matière. b) Evolution temporelle de l'intensité. c) Fonction de d'autocorrélation. d) Analyse.

III.1.4 Techniques de dosages des produits chimiques

III.1.4.1 Dosage des surfactants par Hyamine

La méthode utilisée pour le dosage des surfactants est le dosage à la hyamine qui est un dosage potentiométrique adapté aux tensioactifs anioniques de type sulfonate.

Le dosage potentiométrique s'effectue dans un milieu diphasique eau/MIBK-éthanol à 50/50 en volume sous agitation, acidifié à pH=3. Une prise d'essai d'une solution de tensioactifs à doser est introduite dans le milieu diphasique. Le titrant utilisé est la hyamine qui se complexe avec le tensioactif. Le complexe ainsi formé passe dans la phase organique (insoluble dans l'eau).

Le volume équivalent V_e se situe au point d'infexion de la courbe de dosage potentiométrique [Figure 34]. A partir de ce point, la quantité dosée et la concentration sont déterminées grâce à la droite d'étalonnage réalisée au préalable avec le tensioactif ou le mélange de tensioactifs d'intérêt.

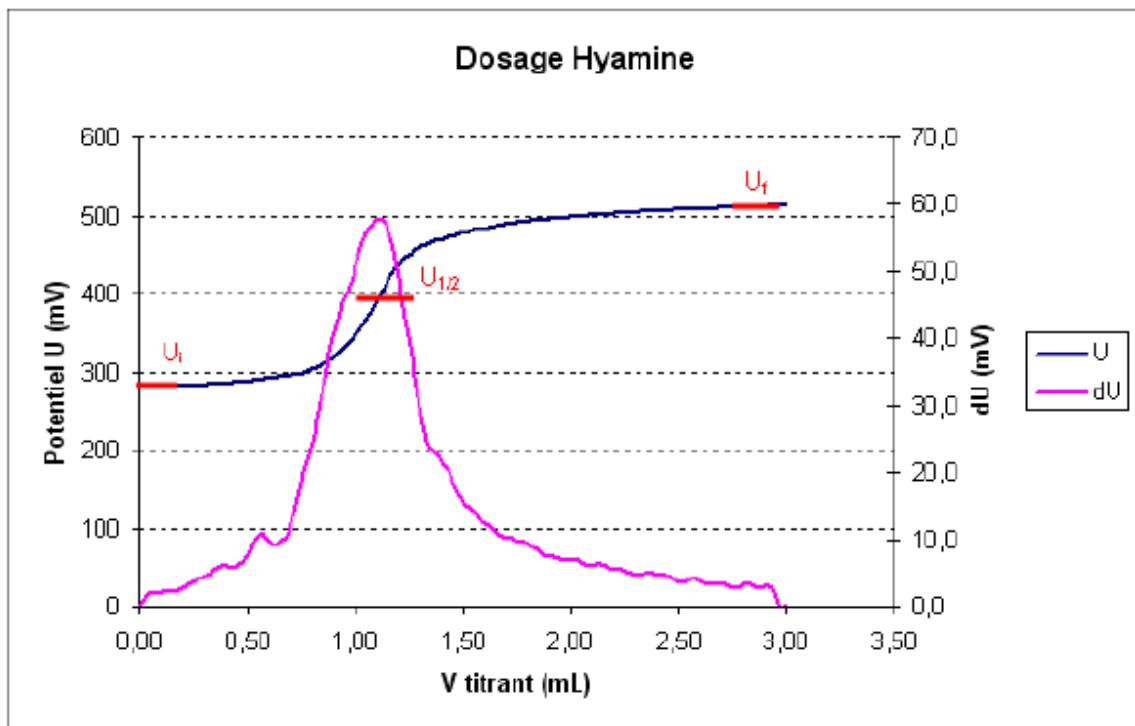


Figure 34: Détermination du volume équivalent par la méthode potentiométrique

III.1.4.2 Dosage de l'azote

L'appareil utilisé pour ces analyses est un analyseur de carbone (COT) SHIMADZU qui permet également d'effectuer le dosage de l'azote total (TN).

La détermination de la concentration en azote se fait par la combustion d'un prélèvement de la solution à analyser. Elle est réalisée dans un four à 680°C contenant un catalyseur en platine (Pt).

Les gaz de combustion sont entraînés par le gaz vecteur passant sur un catalyseur d'oxydation (Pt) qui les transforme en CO₂, NO₂. Le gaz vecteur entraîne par la suite le dioxyde d'azote le long d'un circuit afin d'éliminer toute trace d'eau et n'obtenir que du dioxyde d'azote qui peut alors être mesuré et quantifié. Ainsi la courbe de calibration permet de déduire la concentration massique en azote de l'échantillon.

III.1.4.3 Chromatographie-ionique

La méthode analytique est fondée sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une rétention sélective des anions ou des cations présents dans une solution.

Les ions sont retenus sélectivement sur la colonne chromatographique. L'éluant permet la séparation des anions ou des cations à analyser en fonction de leur charge principalement et également de leur

taille. Chaque espèce ionique ainsi séparée est détectée par conductimétrie à la sortie de la colonne. La concentration de l'espèce ionique dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité.

Les surfaces des pics chromatographiques de l'échantillon sont comparées aux surfaces obtenues à partir des solutions étalons de concentrations connues, de façon à calculer les concentrations de chacun des ions dans l'échantillon.

III.1.5 Techniques de mesures de la viscosité des formulations

Réaliser des expériences de rhéologie non linéaire, consiste à appliquer une contrainte ou un taux de cisaillement sur un échantillon. Le rapport de la contrainte de cisaillement et du taux de cisaillement donne la viscosité de cisaillement.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (19)$$

Avec : σ : Contrainte de cisaillement donnée en Pa. $\dot{\gamma}$: taux (vitesse) de cisaillement donné en s^{-1} et η : Viscosité de cisaillement donnée en Pa.s.

Dans cette thèse, la géométrie utilisée est la couette [Figure 35].

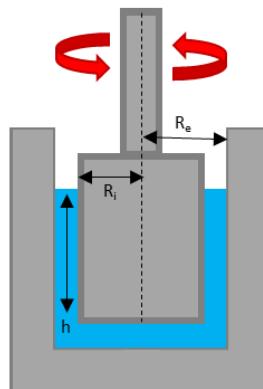


Figure 35 : Schéma de la couette [63]

Le taux de cisaillement et la contrainte sont donnés par les équations suivantes :

$$\tau = \frac{T}{2\pi R_e^2 h} \quad (20)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{R_e \Omega}{R_e - R_i} \quad (21)$$

Les protocoles utilisés seront des rampes de cisaillement. On applique un cisaillement, la réponse est mesurée et on passe au cisaillement suivant si la réponse est stable dans la limite de 5% d'erreur entre les points de mesure espacés de 30 secondes.

Des paliers de cisaillement constants seront aussi appliqués sur plus de 600 secondes pour voir l'équilibre des propriétés rhéologiques. Les précautions à prendre lors de l'expérience sont l'absence de bulles d'air dans l'échantillon, le bon remplissage de la cellule, le contrôle de la température.

III.2 Description des formulations de surfactant

Pour être le plus représentatif possible des formulations injectées sur champs, trois systèmes de tensioactifs modèles et des polymères SNF classiques parmi ceux qui sont utilisés dans l'GOR ont été étudiés dans cette thèse.

Ces polymères sont issus de filière industrielle et présentent donc des degrés de pureté variés, dépendant des lots de fabrications.

Les tensioactifs utilisés sont le SDS (Dodécylbenzènesulfonate de sodium) qui est un bon modèle de laboratoire des tensioactifs réels utilisés dans l'application. En effet il s'agit d'un tensioactif sulfoné présentant des tensions interfaciales ultra basses sur des gammes de salinité permettant de représenter l'eau de mer (quelques dizaines de g/L de sels). Le SDS (Laurylsulfate de sodium) est utilisé ici comme cas extrême car il ne présente pas d'incompatibilité avec le polymère dans ces gammes représentatives de salinité. L'AOT (Diocetyl sulfosuccinate sodium) est enfin utilisé car à l'opposé du SDS, il est fortement incompatible avec le polymère. Les différents produits chimiques utilisés dans ce chapitre sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Produits chimiques utilisés dans le chapitre II

	Nom usuel		Fournisseur	Degré de pureté
Surfactants	SDS	Laurylsulfate de sodium	Sigma Aldrich	99%
	SDBS	Dodécylbenzènesulfonate de sodium	Sigma Aldrich	Technical grade
	AOT	Diocetyl sulfosuccinate sodium	Sigma Aldrich	97%
Polymères	HPAM	Polyacrylamide partiellement hydrolysé HPAM 3130s ($M_w=3$ millions Dalton), HPAM 3230s ($M_w=6$ millions Dalton), HPAM 3430s($M_w=14$ millions Dalton), HPAM 3630s($M_w=18$ millions Dalton). VHM 5115($M_w=15$ millions Dalton)	SNF	
Solvants	Isobutanol		Merck	99,9%
	n-Butanol		Merck	99,9%
Sel	NaCl	Chlorure de sodium	Merck	

III.2.1 Concentration micellaire critique

La détermination de la concentration micellaire critique « CMC » permet de déterminer les concentrations en tensioactifs dans les formulations EOR. En effet, en prenant en compte la rétention des tensioactifs dans la roche, les formulations EOR sont généralement injectées à des concentrations supérieures à 10CMC.

Les tensions de surface ont été mesurées à l'aide du tensiomètre à lame de Wilhelmy. Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure 36 et dans le tableau 3.

Tableau 3 : CMC dans l'eau MQ des systèmes de surfactants modèles

Tensioactif	CMC (g/L)
SDS	2,3[64]
AOT	2
SDBS	1

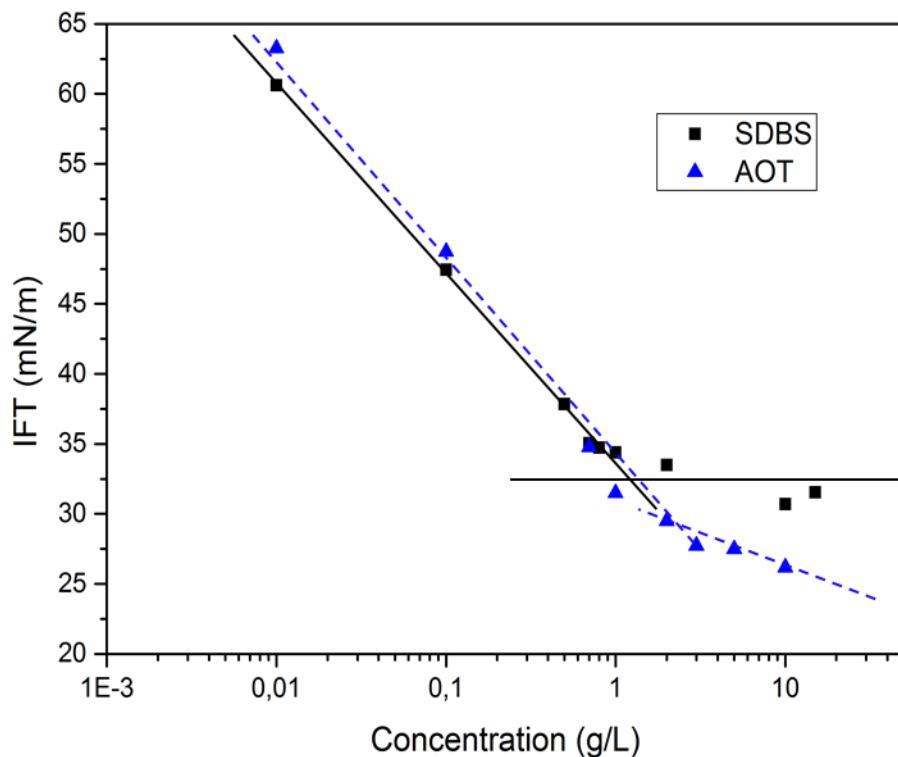


Figure 36 : Détermination de la concentration micellaire critique pour les systèmes de surfactants modèles (AOT et SDBS)

Dans le cadre de l'AOT, la détermination de la CMC se fait par la rupture de la pente. Tandis que pour le SDBS, elle se détermine par l'intersection des deux droites.

III.2.2 Détermination de la salinité optimale S^*

La mobilisation de l'huile résiduelle en place dans un échantillon nécessite l'injection de formulations avec des tensions interfaciales (IFT) suffisamment basses dans le but d'avoir des nombres capillaires assez grands pour vaincre les forces capillaires et permettre à l'huile d'être mobilisée.

Dans cette partie, nous allons déterminer la salinité optimale (S^*) pour laquelle on obtient des microémulsions de Type WIII pour les différents systèmes étudiés.

La détermination de la S^* se fait par un balayage de salinité dans des flacons. Dans notre cas les volumes de la phase aqueuse et de la phase organique sont égaux. La phase organique est ajoutée délicatement sur les parois afin de ne pas former des émulsions au contact de la phase aqueuse préalablement versée.

Dans chaque flacon, la concentration en tensioactif est constante dans la phase aqueuse, seule la concentration en sel varie.

La composition en produits chimiques pour chaque système est représentée dans le tableau 4. Les concentrations en surfactant et le pourcentage volumique du solvant ont été choisis de façon à avoir un système monophasique dans la plus grande plage de salinité.

Tableau 4 : Composition en surfactant et en solvant pour les scans de salinité (Détermination de la S^*)

Système	Concentration en surfactant (g/L)	Pourcentage volumique en solvant en phase aqueuse
SDS-NaCl-n butanol	46,8	5.5
AOT-NaCl	5	-
SDBS-NaCl-isobutanol	20 [65]	6

Un balayage de salinité a été réalisé sur le système SDBS-NaCl-isobutanol. Les compositions en SDBS et en isobutanol sont données dans le tableau 4. Nous avons fait varier la salinité de 10 à 75 g/L en NaCl. Il a été démontré qu'une augmentation de la salinité dans la phase aqueuse conduit à une diminution de la solubilité des surfactants dans cette phase. De ce fait, la partage du tensioactif entre la phase organique et la phase aqueuse change : plus la salinité augmente, plus le surfactant devient majoritairement soluble dans la phase organique. On observe donc une transition d'une microémulsion de type WI à une microémulsion de type WIII et enfin de type WII comme on peut le voir sur le diagramme de phase présenté sur la figure 37.

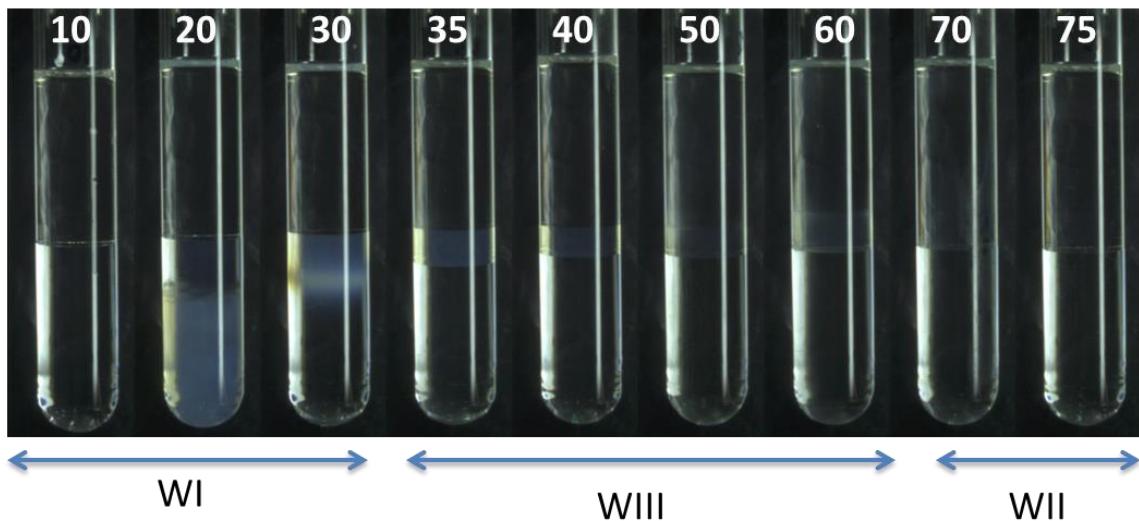


Figure 37 : Diagramme de phase du système SDBS (20g/L), Isobutanol (6%V) , NaCl (Les chiffres en haut des flacons correspondent à la salinité) et décane (ratio 1 :1 entre la phase organique et la phase aqueuse) : Transition d'une microémulsion de type WI [10 à 30g/L] à une microémulsion de type WIII [35-60g/L] et puis une microémulsion de type WII [70-75 g/L]

La détermination de la salinité optimale S^* se fait par la détermination du volume de la phase aqueuse et de la phase organique dans la microémulsion. La détermination de la S^* pour le système SDBS-Isobutanol-NaCl-Décane est représentée sur la figure 38.

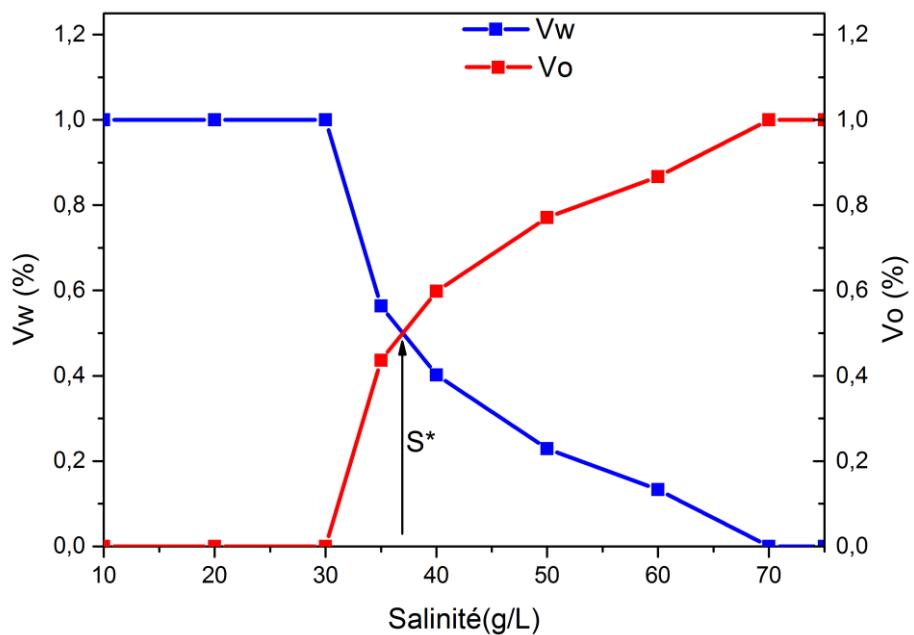


Figure 38 : Détermination de la salinité optimale S^* pour le système SDBS (20g/L), isobutanol (6%v), NaCl et décane (ratio 1:1 phase organique/ phase aqueuse). La salinité S^* correspond à une concentration en NaCl proche de 40g/L

De la même manière, nous avons déterminé la salinité S^* pour les systèmes de SDS et d'AOT [Tableau 5].

Tableau 5 : Valeurs des salinités optimales pour les systèmes de surfactants modèles

Système	Salinité optimale S^* (g/L)
SDS-NaCl-n butanol- Décane	50
AOT-NaCl-Heptane	2.8
SDBS-NaCl-isobutanol-Décane	40

III.3 Caractérisation des formulations de surfactant

Dans la suite de ce manuscrit, nous allons nous intéresser dans la plupart des cas uniquement aux systèmes formant des microémulsions de type WIII qui correspondent aux systèmes le plus souvent rencontrés pour l'application EOR.

Les systèmes de surfactants (SDBS et AOT) sont turbides, signe de la présence d'objets dont la taille est supérieure à 500nm. La présence de telles particules laisse à penser que ces systèmes pourraient ne pas être stables et que le changement de conditions de préparation des formulations pourrait conduire à des états d'équilibre différents.

L'étude de la stabilité des formulations EOR a été réalisée par Turbiscan en mesurant la transmission de la lumière en fonction du temps.

III.3.1 Système SDS- NaCl-n butanol

III.3.1.1 Stabilité du système SDS-NaCl-n butanol

Le système SDS- NaCl- n butanol est transparent. Le système est préparé à partir des solutions mères de SDS (150g/L) et NaCl (200g/L). L'analyse de la transmission et la rétrodiffusion de la lumière effectuée par Turbiscan [Figure 39] montre que le système est stable dans le temps.

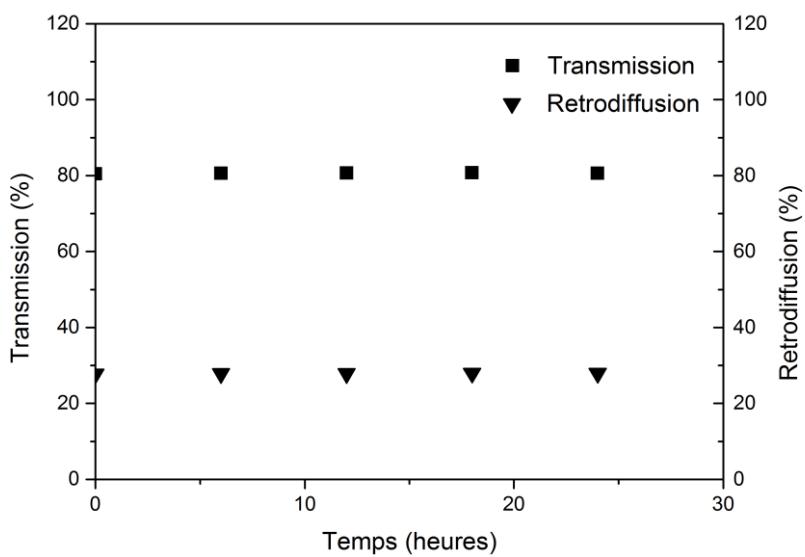


Figure 39 : Transmission et rétrodiffusion de la lumière en fonction du temps pour le système SDS 46.8g/L NaCl 50g/L n-butanol 5.5 %v

III.3.1.2 Taille des particules du système SDS-NaCl-n butanol

La taille des particules est mesurée par le Nanosizer pour le système SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L et n-butanol 5.5 %v, la taille moyenne des particules dans la formulation est d'environ 10nm. Ces particules seraient les micelles formées par le SDS. Pour les salinités élevées (90g/L), le SDS forment des vésicules dont l'ordre est de 150nm [Figure 40].

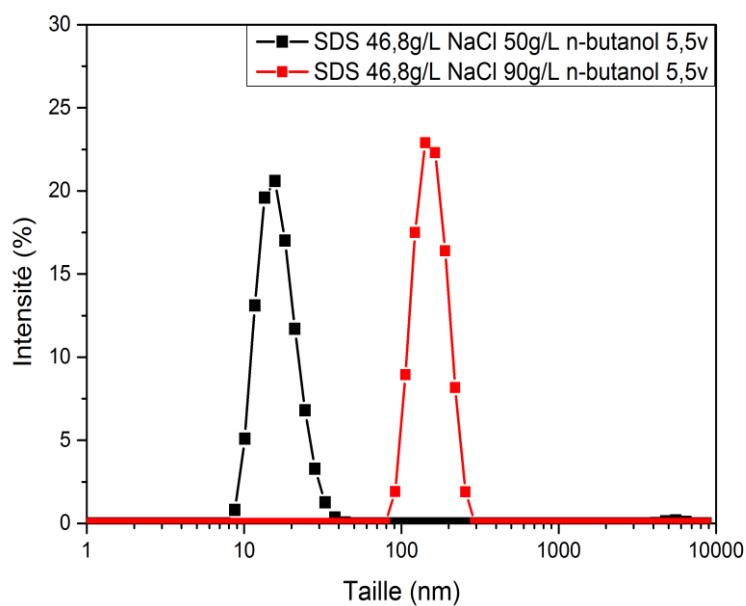


Figure 40 : Taille des particules pour les systèmes de SDS pour différentes salinités

III.3.2 Système AOT-NaCl

III.3.2.1 Stabilité du système AOT-NaCl

Nous avons préparé plusieurs échantillons ayant les mêmes concentrations finales (5g/L AOT, 2.8g/L NaCl) en changeant la méthode de préparation. Les méthodes de préparation de chaque échantillon sont représentées dans le tableau n°6.

Tableau 6 : Conditions de préparation des échantillons AOT-NaCl pour l'étude de la stabilité du système

# Formulation	Concentration solution mère NaCl (g/L)	Concentration Solution mère AOT (g/L)
1	150	15
2	150	10
3	20	15
4	20	10
5	Préparer AOT dans une saumure à 2.8g/L	
6	Mêmes conditions que l'échantillon n°1. Chauffé à 60°C puis laisser se refroidir (T° Ambiante)	

Les courbes de transmission en fonction du temps pour chaque échantillon sont représentées sur la figure 41.

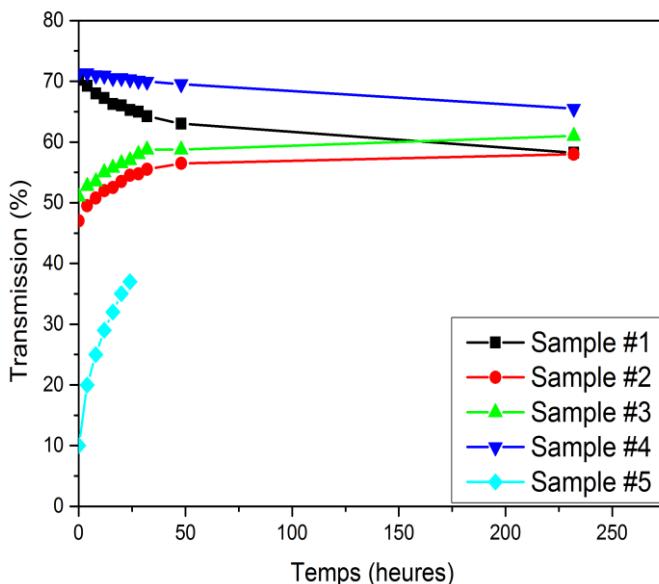


Figure 41 : Transmission de la lumière en fonction du temps pour les échantillons de 1 à 5 (AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L)

Deux remarques ressortent des mesures de transmission de lumière de la figure 41 :

- Les valeurs initiales de transmission à t=0h sont différentes pour chaque échantillon.
- La transmission de la lumière évolue en fonction du temps.

La première remarque laisse à penser que la taille des objets dans chaque échantillon à t=0h n'est pas la même pour chaque échantillon. Le deuxième point nous indique que les formulations évoluent au cours du temps et qu'elles évoluent vers un même état d'équilibre pour de temps assez grands (supérieures à 10 jours).

III.3.2.2 Taille des particules du système AOT-NaCl

Afin de vérifier ces hypothèses, des mesures de DLS par Nanosizer ont été réalisées sur les différents échantillons à t=0h et à t=240h. Nous présentons dans ce qui suit les résultats des diamètres des particules en intensité [Figure 42], en nombre [Figure 43] et en volume [figure 44].

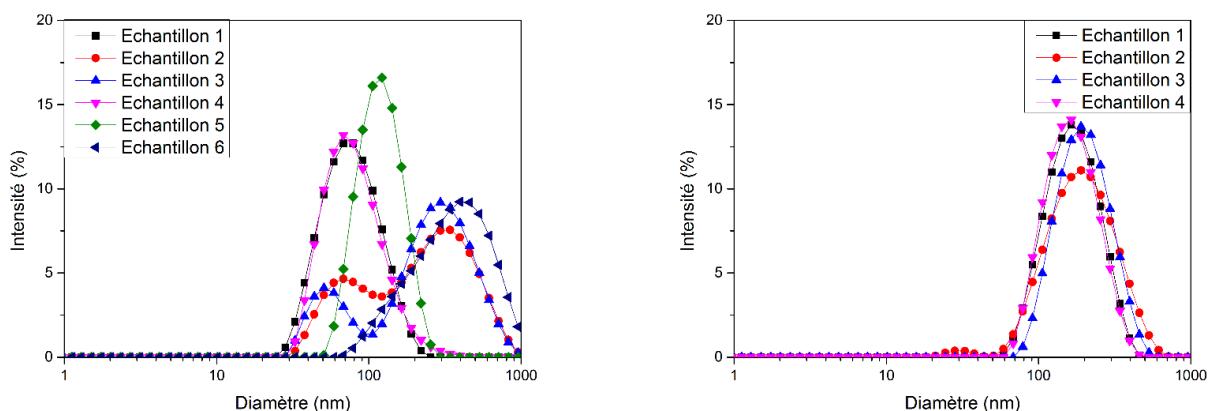


Figure 42 : Diamètre des particules donné en intensité (%) pour les différents échantillons. La figure à gauche représente le diamètre des particules à t=0h et la figure à droite représente le diamètre des particules à t=240h.

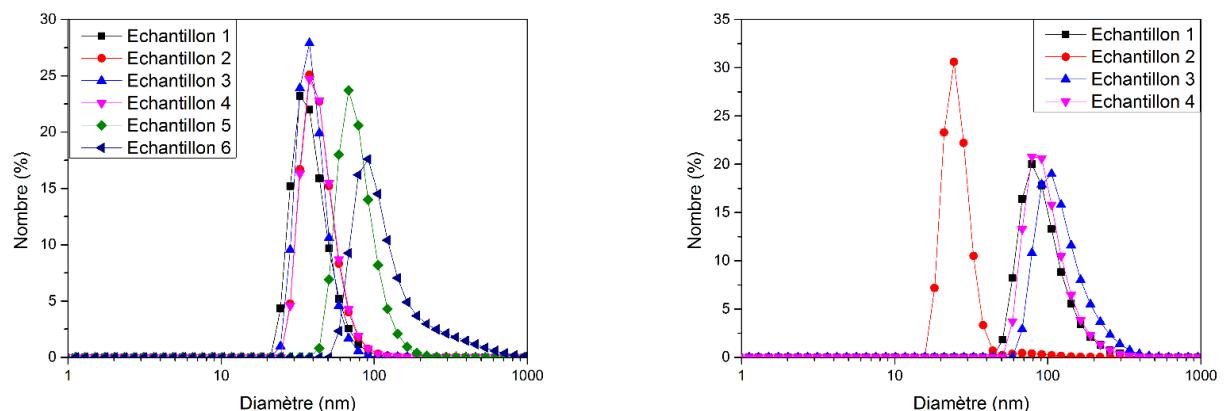


Figure 43 : Diamètre des particules donné en Nombre (%) pour les différents échantillons. La figure à gauche représente le diamètre des particules à t=0h et la figure à droite représente le diamètre des particules à t=240h. Les distributions en nombre favorisent l'observation des petites vésicules par rapport à la distribution en intensité. L'échantillon 2 garde un nombre important de vésicules de 30nm.

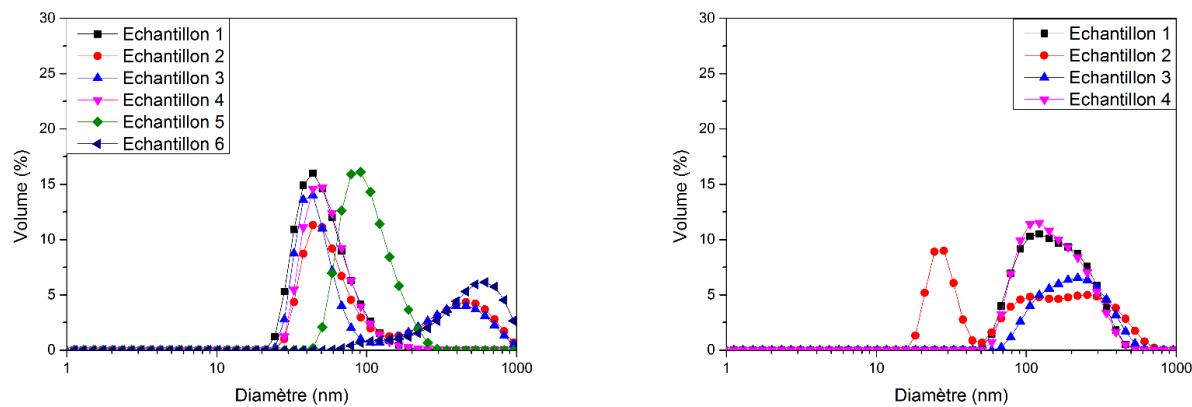


Figure 44 : Diamètre des particules donné en Volume (%) pour les différents échantillons. La figure à gauche représente le diamètre des particules à $t=0\text{h}$ et la figure à droite représente le diamètre des particules à $t=240\text{h}$. Les distributions en volume favorisent l'observation des petites vésicules par rapport à la distribution en intensité. L'échantillon 2 garde un nombre important de vésicules de 30nm.

Les figures 42-44 montrent que la taille des vésicules formées par l'AOT dépend des conditions de préparation à $t=0\text{h}$. Nous remarquons aussi que l'échantillon n°5 dans lequel l'AOT est préparé directement dans la saumure n'est pas stable. Un précipité blanc est observé au fond du tube. Quant à l'échantillon n°6, on constate que l'augmentation de la température fait augmenter la taille des particules.

A $t=240\text{h}$, les courbes sont quasi identiques, les formulations présentent la même taille des vésicules.

Les mesures de transmission de la lumière et de la taille des vésicules montrent que l'état initial de la formulation dépend des conditions de préparation. Ces formulations évoluent au cours de temps pour atteindre le même état d'équilibre final hormis pour le système dans lequel l'AOT est préparé dans la saumure, dans ce cas le système précipite. Les conditions d'équilibre sont trop lointaines pour que le système ait pu le retrouver. La préparation est piégée dans un état métastable.

Dans le tableau 7, nous comparons la taille moyenne des vésicules présentes dans chaque échantillon.

Tableau 7 : Diamètre des particules dans les échantillons d'AOT (5g/L), NaCl (2.8g/L). Les diamètres sont obtenus par la distribution en intensité.

# Formulation	Diamètre moyen vésicules (μm) ($t=0\text{heures}$)	Diamètre moyen des vésicules (μm) ($t=240\text{ heures}$)	Précipitation
1	70	144	NON
2	142	156	NON
3	152	168	NON
4	83	142	NON
5	304	-	OUI
6	124	-	NON

III.3.3 Système SDBS-NaCl-isobutanol

III.3.3.1 Stabilité du système SDBS-NaCl-Isobutanol

Afin d'étudier la stabilité du système SDBS-NaCl-Isobutanol, nous avons préparé plusieurs échantillons ayant les mêmes concentrations finales (SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%v) en changeant la méthode de préparation. Les méthodes de préparation de chaque échantillon sont représentées dans le tableau n°8.

Tableau 8 : Conditions de préparation des échantillons SDBS-NaCl- Isobutanol pour l'étude de la stabilité du système

# Formulation	Concentration solution mère NaCl (g/L)	Concentration Solution mère SDBS (g/L)
1	200	100
2	100	50
3	100	100
4	200	50
5	Préparation SDBS dans la saumure à 40g/L, dans l'ordre d'ajout des constituants : préparation de la saumure, ajout de l'isobutanol et enfin ajout du SDBS.	
6	Préparation SDBS dans la saumure à 40g/L, dans l'ordre d'ajout des constituants : préparation de la saumure, ajout du SDBS et enfin ajout de l'isobutanol	
7	Préparation SDBS dans la saumure à 40g/L, dans l'ordre d'ajout des constituants : SDBS, NaCl et enfin ajout de l'isobutanol	
8	Dilution échantillon n°1 et puis ajout du SDBS et du sel	

Les courbes de transmission en fonction du temps pour chaque échantillon sont représentées sur la figure 45.

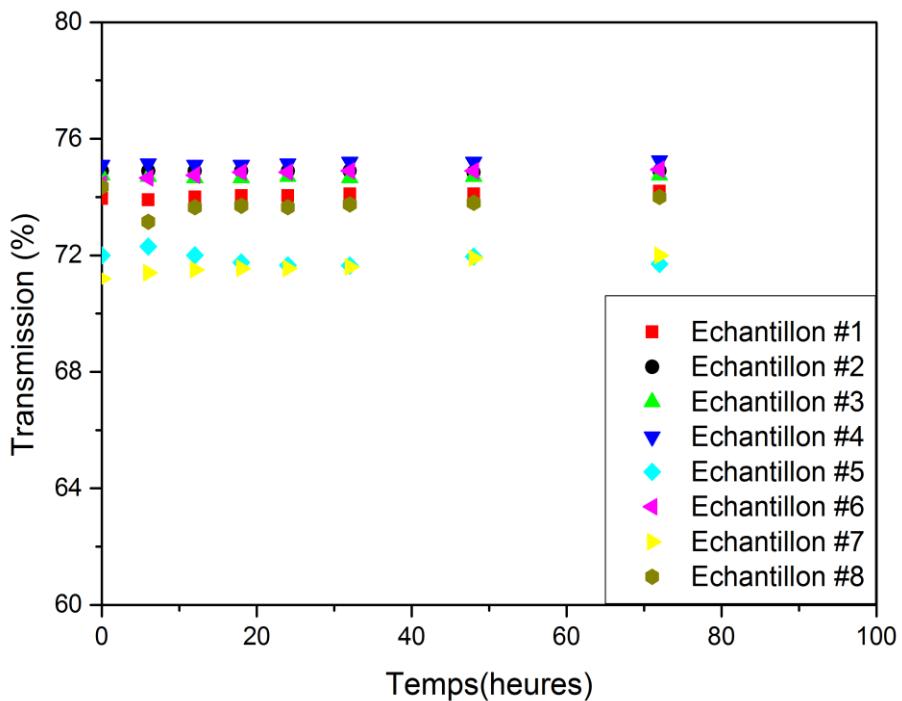


Figure 45 : Transmission de la lumière en fonction du temps pour les échantillons de 1 à 8 (SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%)

Les résultats des 8 échantillons montrent que le profil de transmission de la lumière est le même pour chacun des systèmes préparés précédemment. Cela sous-entend que tous les systèmes ont la même taille de particules.

III.3.3.2 Taille des particules du système SDBS-NaCl-isobutanol

La mesure de la taille de particules se trouvant dans la formulation du SDBS a été effectuée par deux méthodes : CryoTem et DLS. Les deux méthodes montrent la présence de vésicules dont la taille varie entre 100nm et 2 µm. L'image CryoTEM [Figure 46] montre que ces vésicules ont la particularité d'avoir des parois relativement épaisse (20-30nm).

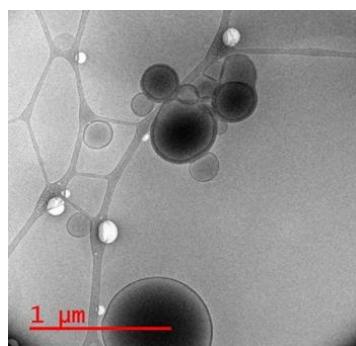


Figure 46 : Images Cryo TEM du système SDBS: 20g/L NaCl: 40g/L Isobutanol 6%V : présence de vésicules dans les systèmes opaques. La taille de ces vésicules est polydisperse et varie de 100nm à 2 µm. Ces vésicules ont la particularité d'avoir des parois relativement épaisse (20-30nm).

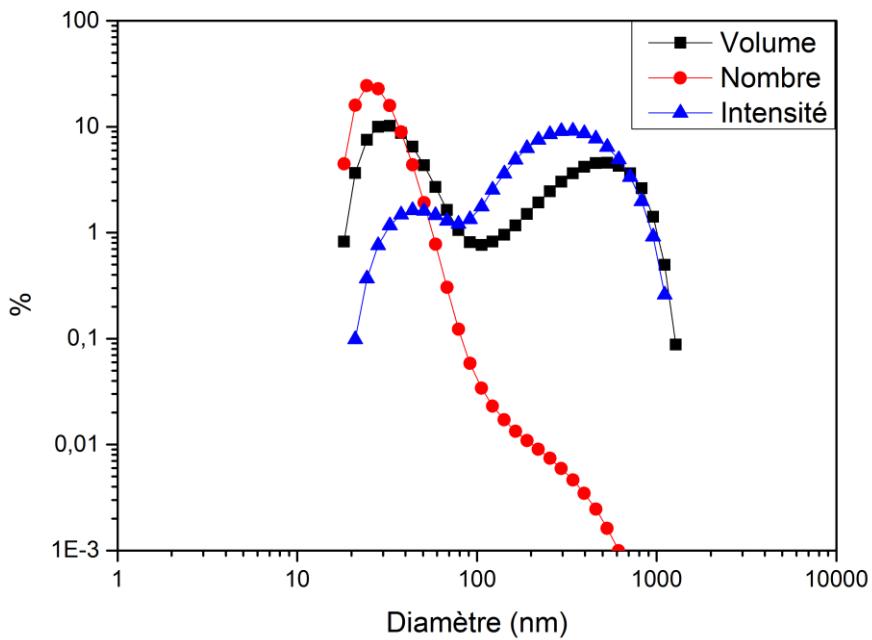


Figure 47 : Diamètre des vésicules formées par le système SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V

La figure 47 représente le diamètre des particules présentes dans la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L et Isobutanol 6%v. L'axe des y représente le pourcentage en volume (points noirs), en nombre (points rouges) et en intensité (points bleus). Cette présentation en log permet de montrer une coexistence entre une phase de micelles (10nm) et une phase de vésicules (de l'ordre du micron).

III.3.3.3 Diagramme de solubilité du système SDBS-NaCl-Isobutanol

Nous avons réalisé un diagramme de phase du système SDBS-NaCl-isobutanol dans le but de regarder l'effet de la salinité sur la stabilité de la formulation. Pour ce faire, un balayage de salinité a été réalisé en maintenant la concentration en SDBS (20g/L) et le pourcentage volumique (6%v) constants.

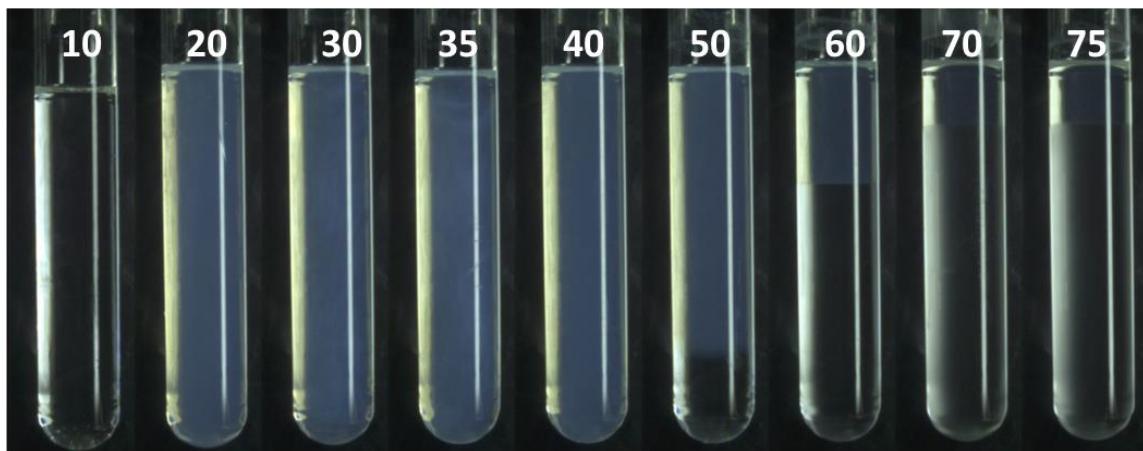


Figure 48 : Diagramme de phase du système SDBS / NaCl / isobutanol. Les chiffres correspondent à la concentration en NaCl dans la phase aqueuse. La concentration en isobutanol est de 6 %V et la concentration en SDBS est de 20 g/L.

Le diagramme de phase [Figure 48] montre la présence de trois systèmes différents : des systèmes homogènes transparents pour des salinités inférieures à 20g/L, des systèmes homogènes opaques pour des concentrations allant de 20g/L à 50g/L et enfin des systèmes représentant deux phases pour les salinités supérieures à 50g/L.

Pour les systèmes à faibles salinités, le SDBS ne forme pas de vésicules mais juste des micelles dont la taille est de l'ordre de 10nm. Au-delà de 20g/L, le système forme des vésicules dont la taille des particules est polydisperse (quelques nm à quelques µm) [Figure 49].

La présence de telles vésicules dans le système pourrait expliquer la séparation de phase des formulations de SDBS par la flocculation.

Pour les faibles salinités, le système est dans un état fluide, le tensioactif ne forme pas de vésicules. L'augmentation de la concentration en NaCl conduit à la formation de vésicules. Pour des concentrations allant de 20g/L à 50g/L, le système présente une seule phase malgré la présence de vésicules dont la taille peut atteindre 2 µm. A partir d'une concentration de 50g/L, on atteint un état floqué. Les flocs décantent rapidement vers la partie supérieure de l'échantillon. L'échantillon a alors un aspect inhomogène au niveau macroscopique : la partie supérieure vésiculaire qui ressemble plutôt à une crème contient la plus grande majorité des tensioactifs et la partie inférieure la plus diluée est quasiment transparente et ne contient presque pas de tensioactif. La concentration en tensioactif dans chaque phase a été réalisée par dosage potentiométrique à la Hyamine.

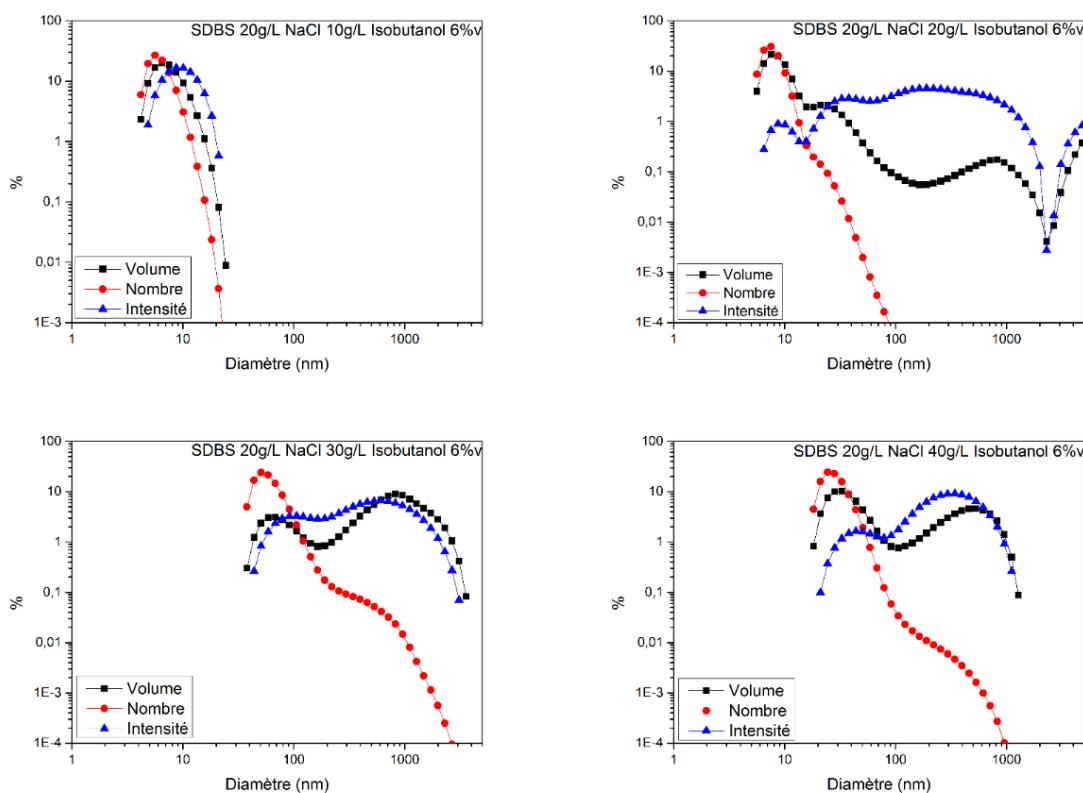


Figure 49 : Diamètre des particules dans les formulations SDBS 20g/L, NaCl, isobutanol 6%v en fonction de la concentration en NaCl

La séparation de phase du système SDBS-NaCl-Isobutanol est schématisée dans la figure 50.

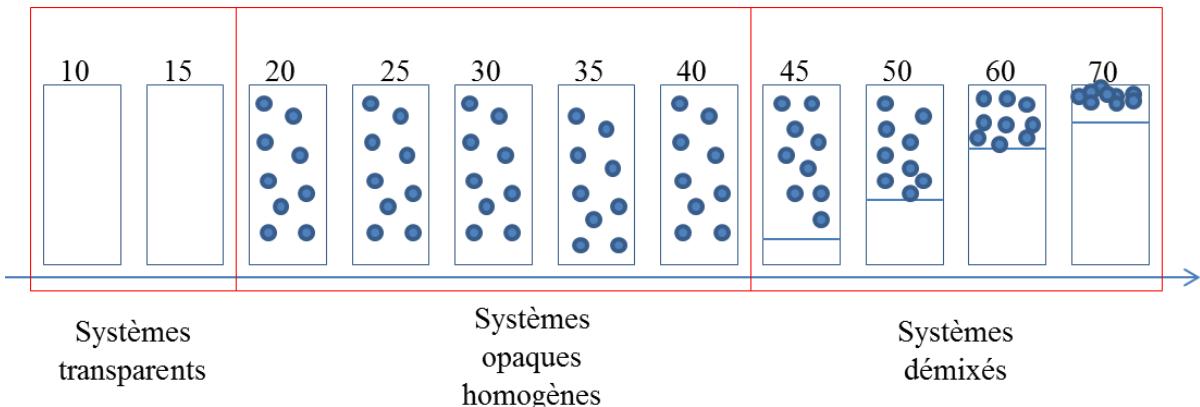


Figure 50 : Schéma du système SDBS/ NaCl/ Isobutanol en fonction de la salinité. En dessous de 20 g/L de NaCl, les systèmes sont transparents. Entre 20 et 40 g/L de NaCl, les systèmes sont opalescents, c'est la signature de la présence des vésicules présentées sur la Figure 7. Au-delà de 45 g/L, deux phases sont visibles. Au-dessus, une phase blanche très concentrée en vésicules et au-dessous une phase transparente pauvre en tensioactifs.

III.3.4 Stabilité des systèmes avec des vésicules

La caractérisation faite précédemment sur les systèmes de SDBS et d'AOT montre que ces systèmes sont thermodynamiquement stables. La solution de SDBS est stable au bout de quelques minutes tandis que l'AOT est stable au bout de quelques heures malgré la présence de vésicules dont la taille est de 200nm.

La stabilité thermodynamique de tels systèmes formant des vésicules a fait l'objet d'un large débat dans la littérature [66–69].

Roux [68] a réalisé des diagrammes quaternaires du système SDS- NaCl-eau-octanol. A travers des séries d'expériences, il a démontré l'existence d'une phase de vésicules stable dans les régions les moins concentrées mais aussi dans les régions concentrées. Il a montré l'existence d'une concentration critique C^* à partir de laquelle les vésicules se collent entre elles. Dans la phase diluée, les vésicules se comportent comme étant des suspensions colloïdales, tandis que dans le régime concentré, les vésicules ont tendance à s'agréger formant des vésicules multicouche.

En faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas d'interactions entre ces vésicules [68], la taille des vésicules résulte d'une compétition entre l'entropie qui a tendance à minimiser la taille et de l'énergie des membranes qui a tendance à maximiser leur taille.

III.3.5 Etude rhéologique des formulations de surfactants

III.3.5.1 Système SDS- NaCl-n butanol

Pour ce faire, nous avons utilisé le rhéomètre DHR3. La géométrie utilisée est le double entrefer (Couette). Les mesures ont été réalisées à température ambiante (25°C). La méthode utilisée : rampe de 1 à 200 s^{-1} (15 secondes par point). Dans la figure 51, nous présentons les courbes d'écoulements des formulations SDS pour un système correspondant à un WIII ($\text{NaCl } 50\text{g/L}$) et un autre système correspondant au WII (90g/L).

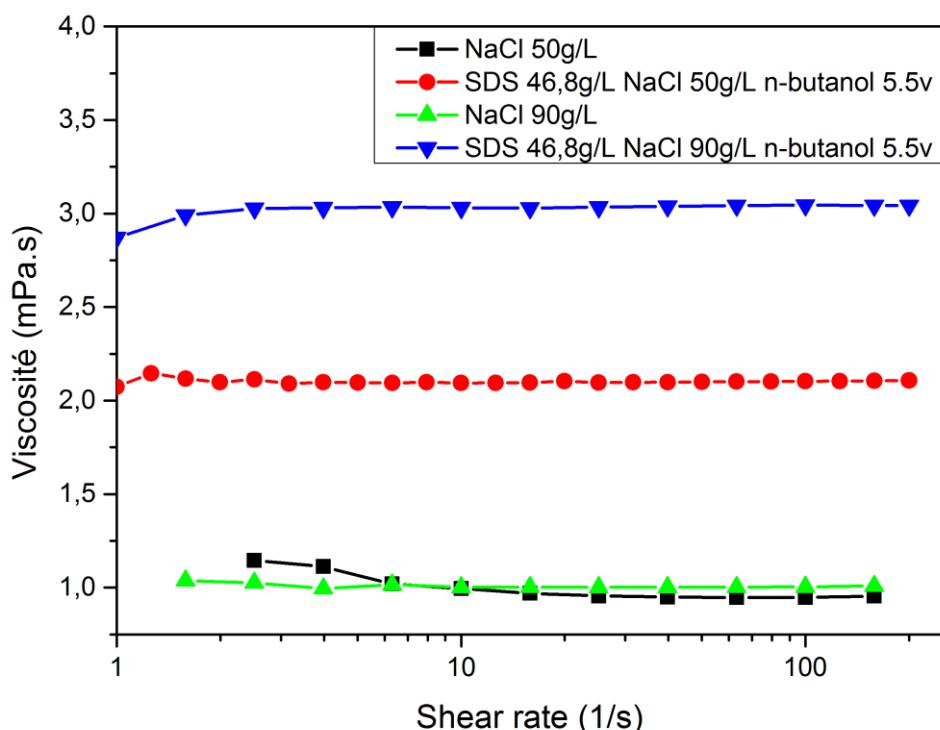


Figure 51 : Courbe d'écoulement de la formulation SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%v et de la saumure 50g/L

La formulation du SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5 %v présente un comportement newtonien. La viscosité de la formulation est deux fois supérieure à la viscosité de la saumure NaCl 50g/L.

La mesure de la taille des particules dans la formulation SDS 46.8g/L, NaCl 90g/L, n-butanol 5.5%v réalisée dans la partie III.3.1.2 a montré la présence de particules dont la taille est de 150nm. La viscosité de la formulation est supérieure à celle de la même formulation à 50g/L en NaCl. Cela serait due à la présence de vésicules dans le système. Cependant, la formulation présente aussi un comportement newtonien.

III.3.5.2 Système AOT-NaCl

Dans un premier temps, nous avons réalisé des courbes d'écoulements pour la formulation AOT pour différentes concentrations en sel qui correspondent aux systèmes WI, VII et VII. Les courbes d'écoulements pour les différentes formulations sont représentées sur la figure 52.

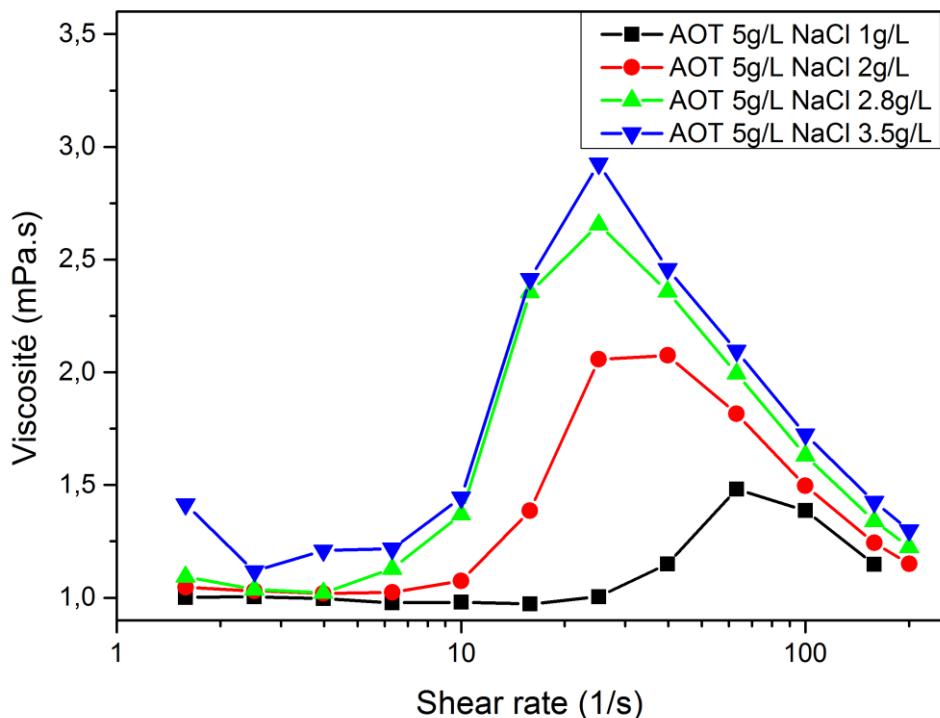


Figure 52 : Courbe d'écoulement de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L

La contrainte à laquelle apparaît le rhéoépaississement est égale à 0.025 Pa pour le système AOT 5g/L, NaCl 1g/L. 0.01 pour le système AOT 5g/L, NaCl 2g/L. 0.004 pour le système AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L et 0.002 pour le système AOT 5g/L, NaCl 3.5g/L. La diminution de la concentration en NaCl diminue le phénomène de rhéoépaississement.

Les courbes d'écoulement de la formulation AOT 5g/L pour différentes concentrations en NaCl présentent le même comportement : newtonien pour les faibles taux de cisaillement, rhéoépaississant pour des taux de cisaillement entre 3 et 30 s⁻¹ (En fonction de la salinité) et enfin un comportement rhéofluidifiant pour les taux de cisaillement élevés.

Comme nous le verrons plus tard, le comportement rhéoépaisissant au sens strict du terme provient du protocole expérimental (rampe de cisaillement) choisi.

Ce comportement suggère de réaliser une courbe d'écoulement par palier et non pas en balayage afin de comprendre le comportement de la formulation de l'AOT pour différents régimes de cisaillement. Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures de viscosités en fonction du temps pour différents taux

de cisaillement. Les mesures ont été réalisées à température ambiante. La méthode que nous utilisons consiste à faire des paliers de taux de cisaillement durant 600s.

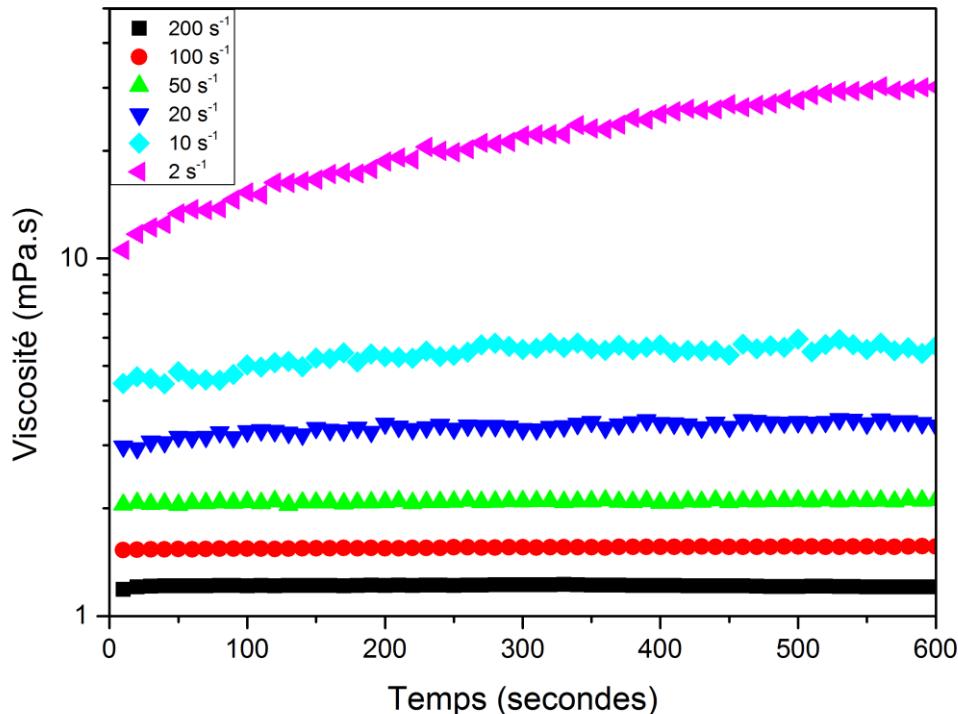


Figure 53 : Viscosité de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L par palier de taux de cisaillement allant de 2s^{-1} à 200s^{-1}

Le comportement de la formulation de l'AOT laisse à penser qu'en fonction du taux de cisaillement, les vésicules formées par l'AOT sont cassées aux taux de cisaillement élevés.

Dans la figure 53, nous présentons la viscosité de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L en fonction du temps pour différentes taux de cisaillement (200s^{-1} à 2s^{-1}). La durée de cisaillement est de 600 secondes. Pour les taux de cisaillement de 200 et 100s^{-1} , la viscosité est constante dans le temps. Pour les taux de cisaillement inférieurs à 100s^{-1} , la viscosité varie en fonction du temps. La variation de la viscosité est d'autant plus importante que le taux de cisaillement est faible. Pour un taux de cisaillement de 2s^{-1} , la viscosité n'est pas stable après 600 secondes de cisaillement.

Un zoom sur les taux de cisaillement 50, 20 et 10s^{-1} [Figure 54] montre que la valeur de la viscosité n'est pas tout à fait stable pour ces taux de cisaillement. Cependant, cette variation est d'autant plus importante que le taux de cisaillement est faible.

L'accroissement de la viscosité en fonction du temps à très bas taux de cisaillement laisse supposer qu'une phase visqueuse est générée entre 0 et 80s^{-1} .

La mesure des propriétés rhéologiques à l'équilibre de ce système est donc complexe. Ceci avait été mis en évidence par Bonn [70] dans des systèmes d'AOT beaucoup plus concentrés.

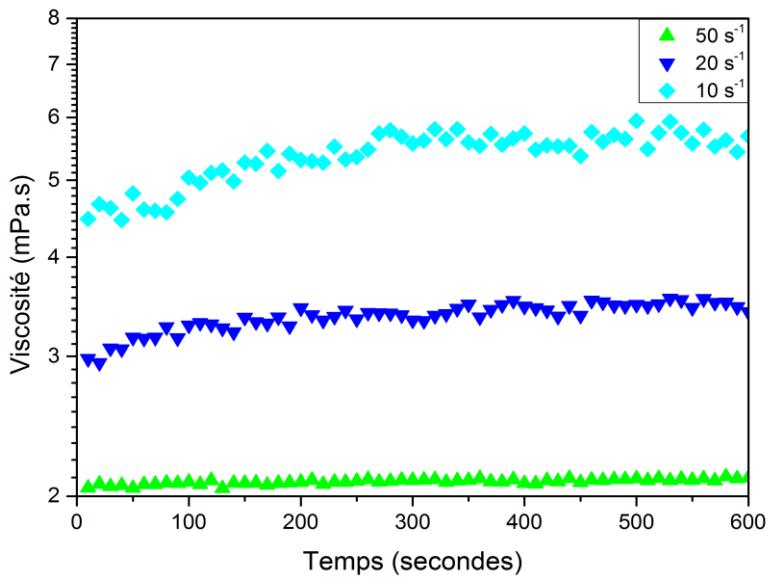


Figure 54 : Viscosité de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L par palier de taux de cisaillement allant de 10s⁻¹ à 50s⁻¹

Les temps de mise à l'équilibre sont longs et dépendent fortement de l'histoire du système comme le montrent les figures 55 et 56.

Un pré-cisaillement à 200 s⁻¹ conduit à un équilibre en 300 secondes à 2 s⁻¹ et à une viscosité de 23mPa.s. Un cisaillement direct à 2s⁻¹ ne conduit pas à un équilibre après 1200 secondes, la viscosité mesurée est de 40 mPa.s.

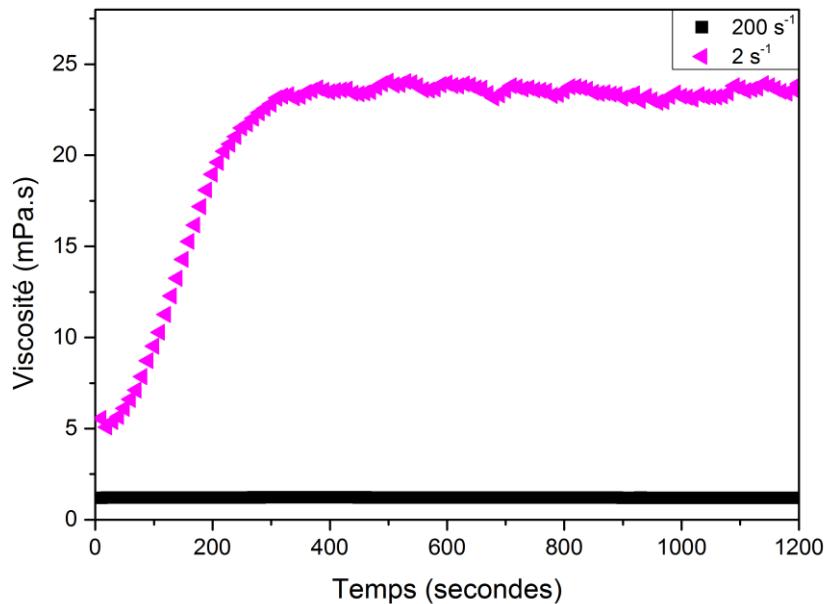


Figure 55 : Viscosité de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L en fonction du temps. La formulation est pré-cisaillée à 200 s⁻¹ durant 1200secondes. Ensuite soumise à un taux de cisaillement de 2 s⁻¹

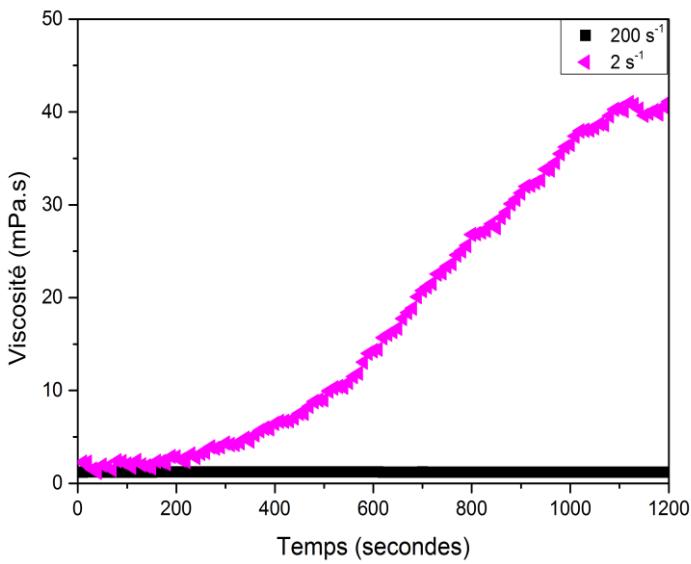


Figure 56 : Comparaison de la viscosité de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L pour des taux de cisaillement de 200 s^{-1} et 2 s^{-1}

Pour sonder la structure générée sous écoulement, des mesures de DLS sur le Nanosizer ont été faites à $t=112\text{h}$ pour les formulations soumises aux taux de cisaillement 100, 50, 20. La taille des particules à $t=112\text{h}$ seront comparées aux tailles obtenues dans la partie III.2.2.2 pour la solution mère à l'équilibre.

La mesure de taille de vésicules par DLS [Figures 57-58-59] montre qu'au bout de 112h le système retrouve sa distribution d'équilibre ce qui signifie bien que cette phase de vésicules est une phase thermodynamique. Hormis pour le système cisaillé à 20 s^{-1} où la taille des agrégats formés est très importante, ainsi le retour à l'équilibre est plus long.

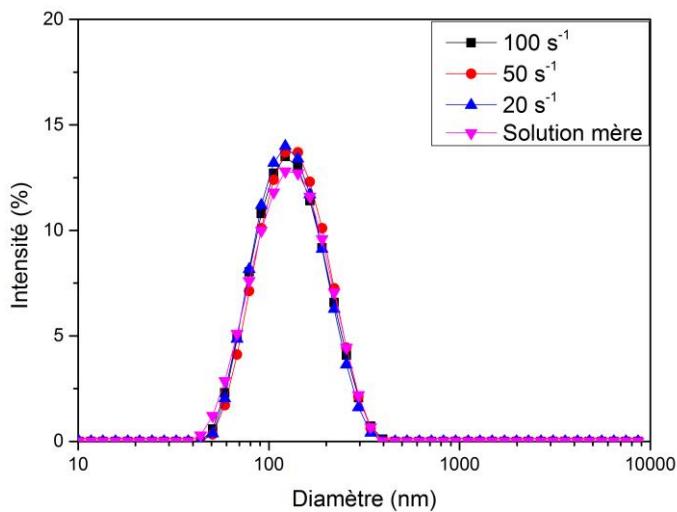


Figure 57 : Diamètre des particules donné en intensité pour différents taux de cisaillement à $t=112\text{h}$

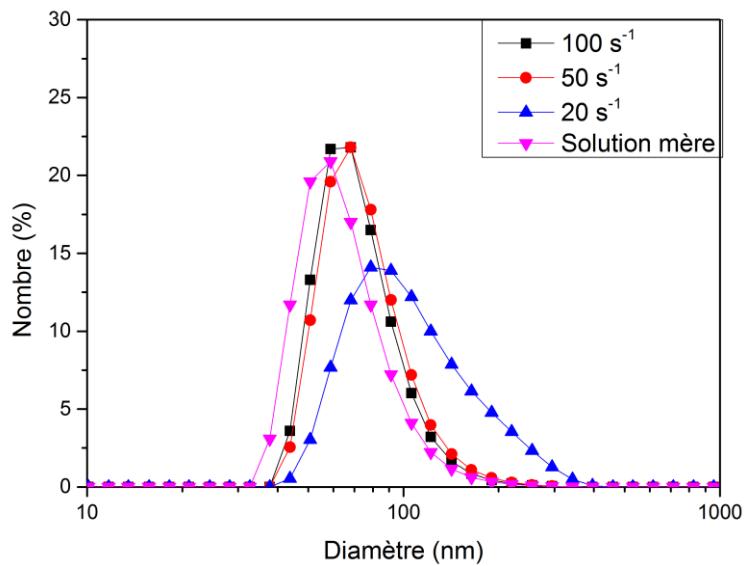


Figure 58 : Diamètre des particules donné en Nombre pour différents taux de cisaillement à droite t= 112h.

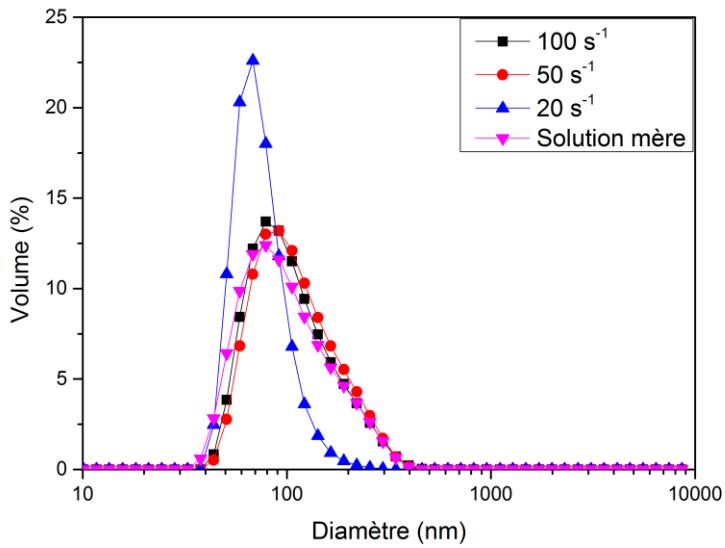


Figure 59 : Diamètre des particules donné en volume pour différents taux de cisaillement à droite t= 112h.

Cette caractérisation n'explique pas de façon satisfaisante le comportement rhéologique et notamment la partie rhéoépaississante. Dans les zones de cisaillements intermédiaires, une étude par DLS grâce au Nanosizer après un palier de cisaillement n'apporte pas une information importante car les structures formées sont de grande taille. Aurélien Léon et Daniel Bonn avait montré l'existence de chapelet de vésicules collées au moment du rhéoépaississement pour des solutions plus concentrées en AOT [70]. Le granulomètre n'est pas un bon outil car il faudrait diluer l'échantillon et que le cisaillement dans l'appareil n'est pas celui supporté dans le rhéomètre. La meilleure qualification semble la microscopie sous écoulement.

Nous avons réalisé ces études dans des puces microfluidiques. La procédure expérimentale sera expliquée dans le chapitre suivant. Nous reportons ici les résultats principaux.

Bien que n'ayant pas imaginé le système en microscopie avec polariseur nous retrouvons ces comportements dans les puces microfluidiques. Nous reportons ici les images des objets obtenus en fonction du taux de cisaillement.

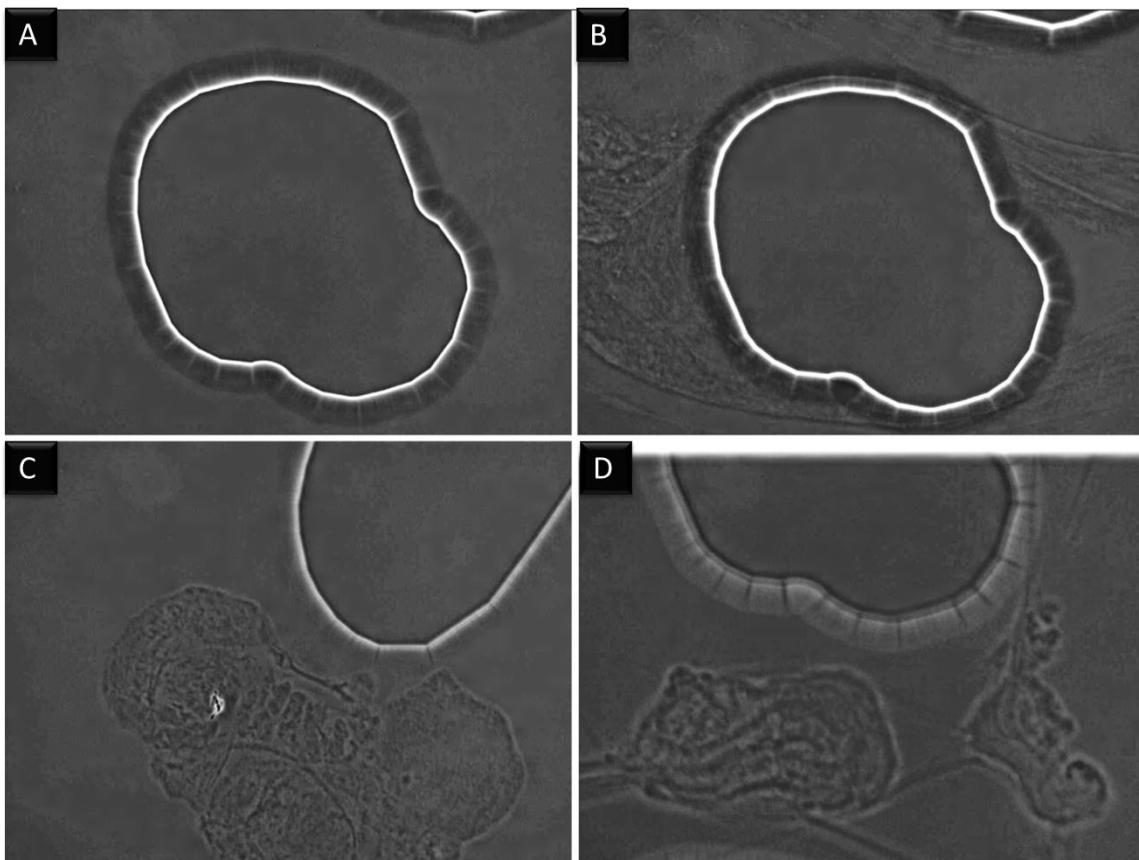


Figure 60 : A) Cisaillement 90 s^{-1} . Nous ne visualisons aucune formation d'agrégats. B) Cisaillement 50 s^{-1} . Les structures générées bougent dans l'écoulement. Il est difficile de définir une taille d'agrégat. Des fils larges (20microns) sont mis en évidence entre les plots. C) Cisaillement 3 s^{-1} . Taille de l'agrégat supérieure à 30 microns, ces agrégats sont immobiles dans l'écoulement. Dans les domaines des taux de cisaillement inférieurs à 3 s^{-1} , nous observons les agrégats dont la taille est supérieure à 50 microns.

La comparaison entre la courbe d'écoulement de l'AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L réalisée par palier (600 sec/taux de cisaillement) et celle réalisée par balayage (20 sec/taux de cisaillement) [Figure 60] montre que pour les taux de cisaillement supérieurs à 20 s^{-1} , la viscosité de la formulation mesurée par les deux méthodes (palier et balayage) est la même. Cependant, pour les taux de cisaillement inférieurs à 20s^{-1} , la viscosité de la formulation n'est pas la même. Cela signifie que pour les taux de cisaillements élevés, la formulation atteint un équilibre rapidement, cependant pour les faibles taux de cisaillements, le temps pour atteindre l'équilibre est très long. A titre d'exemple, pour un taux de cisaillement de 2s^{-1} , la formulation n'a pas encore atteint son état d'équilibre après 600 secondes.

En conséquence, le comportement rhéoépaississant mesuré provient du choix de la procédure rhéologique. A l'état stationnaire sous cisaillement, le système est rhéofluidifiant.

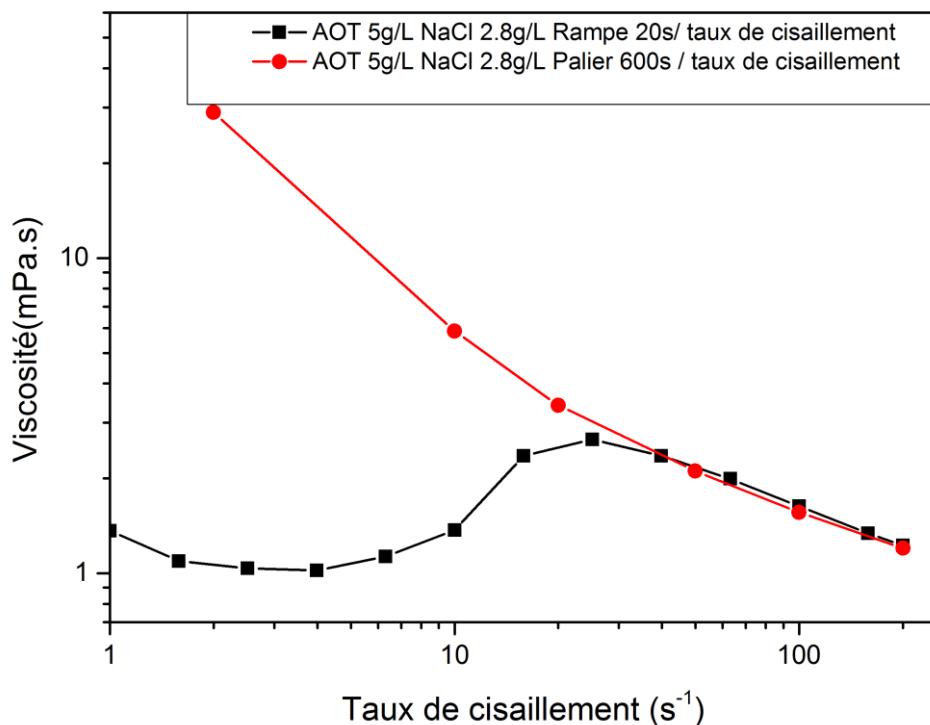


Figure 61 : Comparaison des courbes d'écoulement de la formulation de l'AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L réalisées par balayage et par palier.

Explication du phénomène de rhéoépaississement pour la formulation AOT

Le phénomène de rhéoépaississement est frappant. Dans notre quotidien, nous connaissons des systèmes rhéoépaississants tels la maïzena ou les suspensions non browniennes. Dans ce cadre les études de Cates [71], Mari [72], Chatté [73], Ovarlez [74] ont montré que le rhéoépaississement était lié à une transition entre des films lubrifiés entre particules à bas taux de cisaillement et des contacts solides entre particules à haut taux de cisaillement. La transition entre les deux états est pilotée par le cisaillement. En effet lorsque le cisaillement est augmenté, la pression particulaire augmente. Cette pression particulaire s'applique entre les particules. Lors de la collision si elle est plus faible que les forces répulsives entre particules par unité de surface, les films restent lubrifiés. Si elle est plus grande, les films de liquide laissent la place à des contacts solides.

Dans le cadre de l'AOT, les particules en présence sont molles et il n'est pas possible de parler de contact solide. Toutefois une image similaire au mécanisme précédent peut être utilisée.

Le profil de forces des solutions d'AOT en présence de sel montre que les deux interfaces sont adhésives et fusionnent pour former une nouvelle bicouche [75]. Cette force attractive doit être à l'origine du comportement que nous observons et pour que ce comportement ne soit visible que sous cisaillement il faut que le système soit stabilisé par une force répulsive. La mesure des profils de disjonction montre que les forces répulsives sont très faibles (non mesurables avant l'adhésion).

Il se peut donc que le cisaillement serve juste à contrecarrer le mouvement brownien qui crée une force répulsive de l'ordre de $F_B = \frac{k_B T}{a}$

Avec : a le rayon des vésicules, et T : la température et K_B la constante de Boltzman. La contrainte nécessaire à appliquer pour induire le rhéoépaississement d'après Seto et Mari est donnée par $\frac{5 K_B T}{a^3}$ [72].

Le calcul donne 0.02 Pa pour $a=1$ micron ce qui est un excellent accord qualitatif avec les mesures expérimentales qui donnent des valeurs comprises entre 0.002 et 0.025 Pa. La taille moyenne des vésicules est plus petite. Ce sont donc les plus grosses qui commencent à s'agréger et font boule de neige.

La rhéofluidication observée dans la zone 10 s^{-1} à 100 s^{-1} correspond à la rupture des agrégats sous écoulement.

La taille des agrégats formés lors de ce shear -jamming n'est pas donnée par le modèle.

On peut s'attendre à ce que les agrégats individuels soient de l'ordre de plusieurs microns.

Les agrégats formés ont des formes originales. Les expériences de microscopie mettent en évidence de larges fils. Aucun modèle actuel ne décrit le couplage de ces structures avec l'écoulement. Les expériences montrent simplement une destruction de ces structures sous écoulement. Nous reviendrons plus loin sur l'explication de ce phénomène.

III.3.5.3 Système SDBS-NaCl-Isobutanol

Nous présentons dans la figure 62 les courbes d'écoulement pour la formulation SDBS-NaCl-Isobutanol pour différentes concentrations en sel qui correspondent aux systèmes WI, VII et VIII.

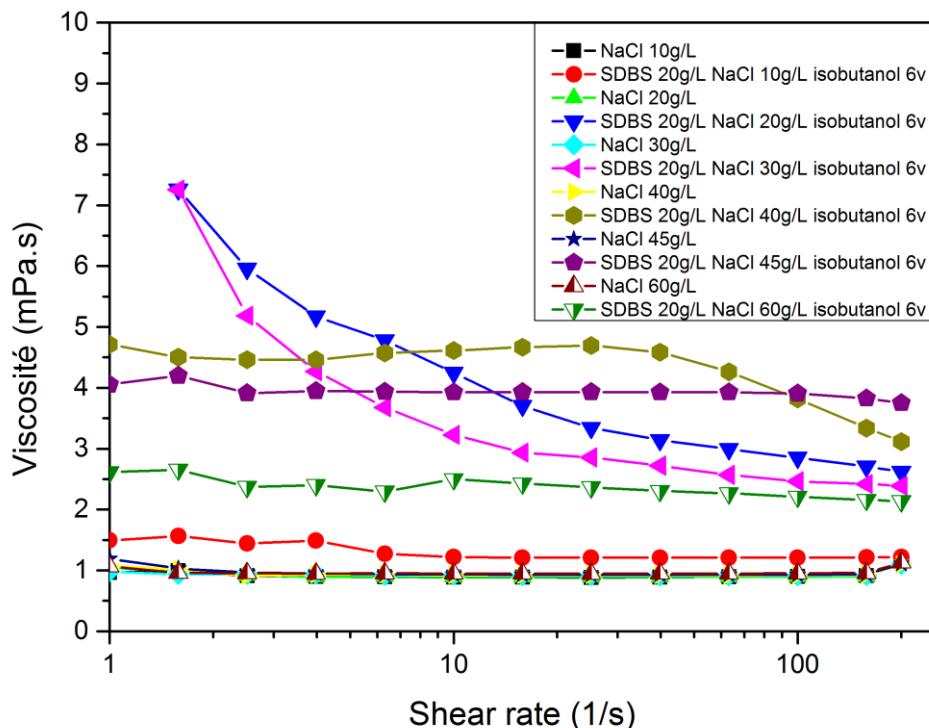


Figure 62 : Courbes écoulement de la formulation SDBS 20g/L, NaCl, isobutanol 6%v pour différentes concentrations en NaCl.

Les solutions de vésicules de SDBS sont newtoniennes pour la plupart ou légèrement rhéofluidifiantes. Notons que ces systèmes sont des systèmes soit stables soit à la limite de la démixtion. Il existe une petite force attractive qui fait des flocs. Comme expliqué en détails plus loin, un comportement rhéofluidifiant n'est possible que si la dimension fractale des flocs est différente de 3 et si les flocs sont cassés par le cisaillement.

Les courbe d'écoulement du système SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%v qui correspond au VIII laisse à penser que la viscosité de la formulation est constante pour les différents régimes d'écoulements. Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures de viscosités en fonction du temps pour différents taux de cisaillement. Les mesures ont été réalisées à température ambiante. La méthode que nous utilisons consiste à faire des paliers de taux de cisaillement durant 900s [Figure 63].

Contrairement à l'AOT, la viscosité de la formulation du SDBS est constante pour les différents taux de cisaillement. Les valeurs moyennes des paliers correspondent aux valeurs de viscosité obtenues pour la courbe d'écoulement effectuée par balayage.

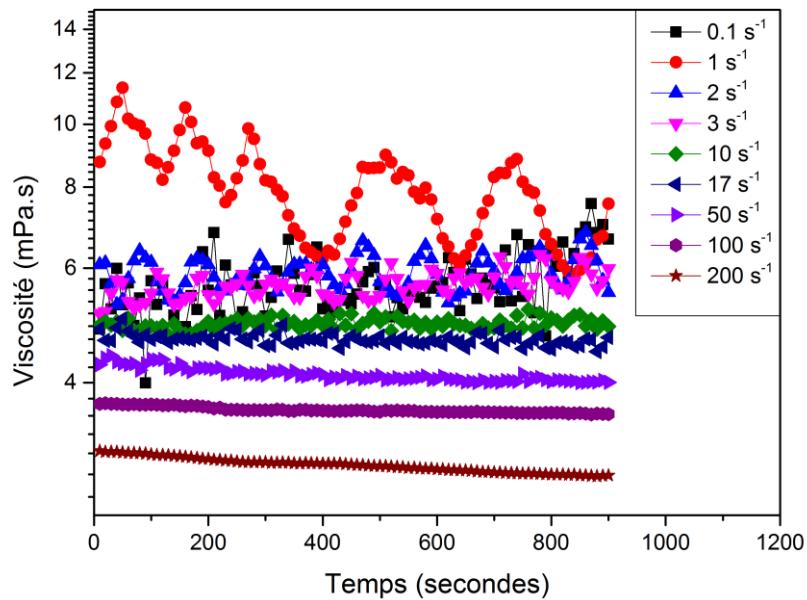


Figure 63 : Viscosité de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v par palier de taux de cisaillement allant de 0.1s^{-1} à 200s^{-1}

La mesure effectuée à 0.1s^{-1} est dans un domaine de contrainte trop faible pour obtenir des résultats valides avec ce rhéomètre. La courbe à 1s^{-1} est aussi dans un domaine de faible validité de mesures.

De façon générale, l'équilibre est atteint au bout d'une vingtaine de secondes comme on peut le voir sur la figure 64 qui compare les courbes d'écoulement réalisées par balayage et par paliers.

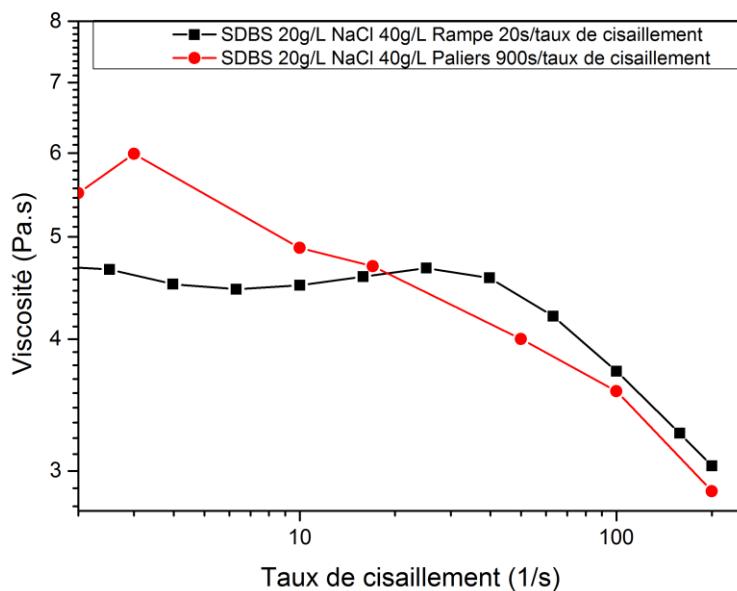


Figure 64 : Comparaison des courbes d'écoulement de la formulation de SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%v réalisées par balayage et par palier.

III.3.6 Description des formulations surfactant-polymères

Après la caractérisation des formulations de surfactant dans la première partie du chapitre, nous allons maintenant nous intéresser aux formulations surfactant-polymère.

III.3.6.1 Stabilité des formulations surfactant polymères

La stabilité des formulations surfactant-polymère a été analysée par Turbiscan. Les courbes de transmission de la lumière en fonction du temps pour chaque système sont représentées sur les figures 65 et 66.

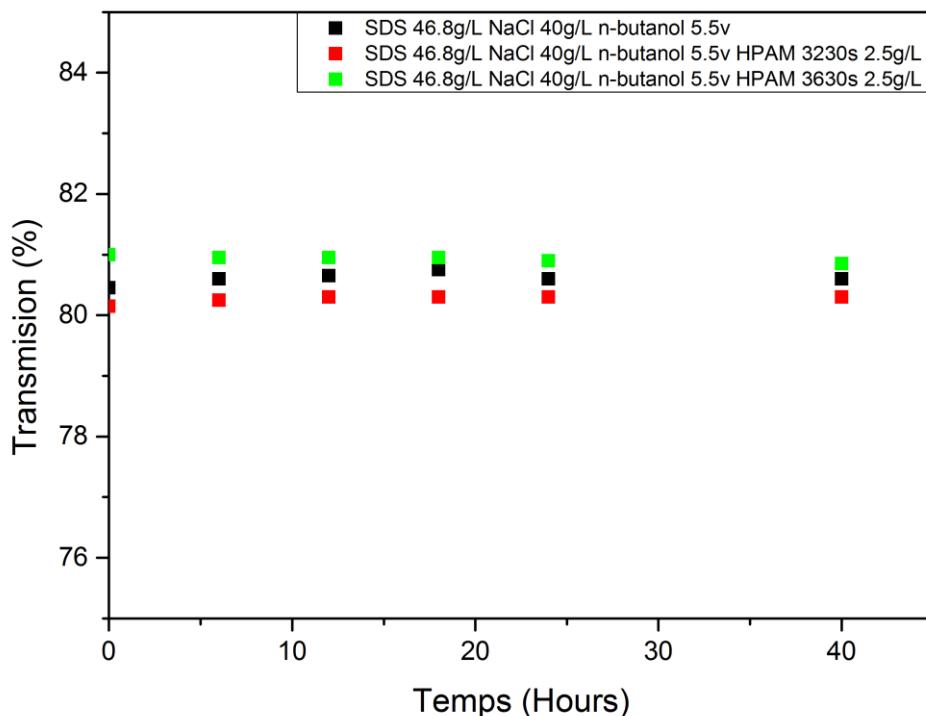


Figure 65 : Transmission de la lumière en fonction du temps pour les échantillons SDS 46.8g/L NaCl 50g/L n-butanol 5.5v (points noirs) ; SDS 46.8g/L NaCl 50g/L n-butanol 5.5v HPAM 3230s 2.5g/L (points rouges) et SDS 46.8g/L NaCl 50g/L n-butanol 5.5v HPAM 3630s 2.5g/L (points verts)

La figure 65 montre que la transmission de la lumière en fonction du temps pour les formulations de SDS en présence de polymère est constante et sa valeur est identique à la valeur de transmission de la lumière pour la formulation de SDS.

Tandis que pour les tensioactifs AOT et SDBS [Figure 66], l'ajout du polymère dans les formulations de surfactant rend les formulations instables. Dans le cas du SDBS, l'instabilité de la formulation se manifeste par une démixtion de la formulation (séparation en deux phases), tandis que pour l'AOT, l'instabilité de la formulation se manifeste par une précipitation.

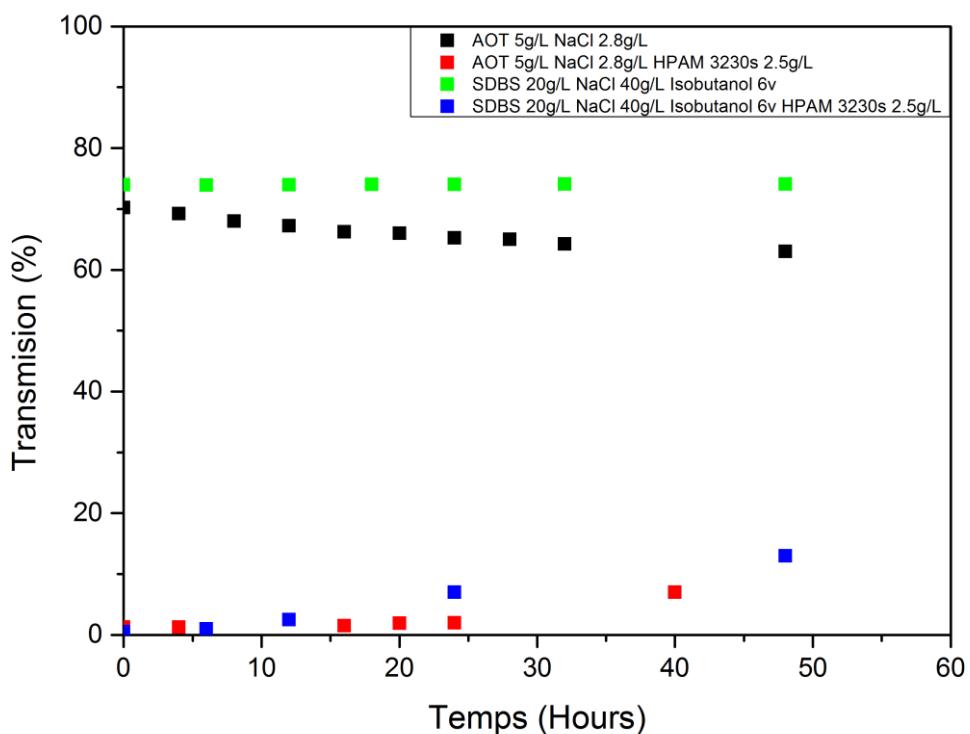


Figure 66 : Transmission de la lumière en fonction du temps pour les échantillons AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L (points noirs) ; AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L HPAM 3230s 2.5g/L (points rouges) ; SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v (points verts) et SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v HPAM 3230s 2.5g/L (points bleus). Les valeurs de transmissions tracées sont des valeurs moyennes sur toute la hauteur de l'échantillon.

III.3.6.2 Taille des particules

Les analyses ont été réalisés par CryoTEM pour quatre systèmes de surfactant-polymère. La composition des systèmes est représentée dans le tableau 9.

Tableau 9 : Systèmes de surfactant- polymère caractérisés par CryoTEM

N° Système	Formulation
1	SDBS 20g/L NaCl 40g/L isobutanol 6%v HPAM (6 millions) 2,5 g/L
2	SDBS 20g/L NaCl 40g/L isobutanol 6%v HPAM (18 millions) 2,5 g/L
3	SDS 46,8 g/L NaCl 50g/L n-butanol 6%v HPAM (18 millions) 2,5 g/L
4	AOT 5g/L NaCl 2,8g/L HPAM (6 millions) 2,5g/L

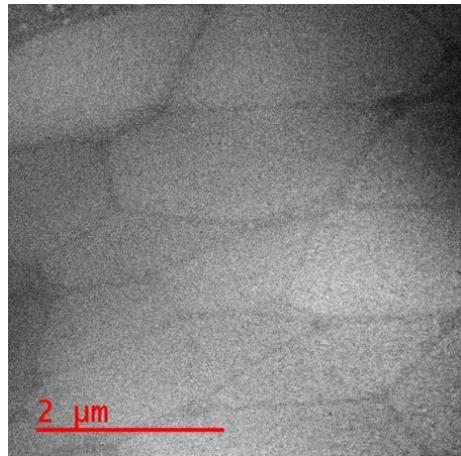


Figure 67 : Image Cryo TEM pour le système SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%v HPAM 3230s 2.5g/L. Pas de présence de vésicules.

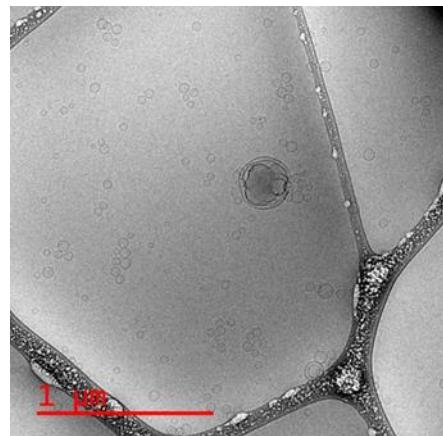


Figure 68 : AOT 5g/L NaCl 2,8g/L HPAM (6millions) 2,5g/L. Présence de vésicules structurées de taille quelques centaines de nanomètres et de vésicules simples de taille polydisperse variant de 20 à 200 nm environ.

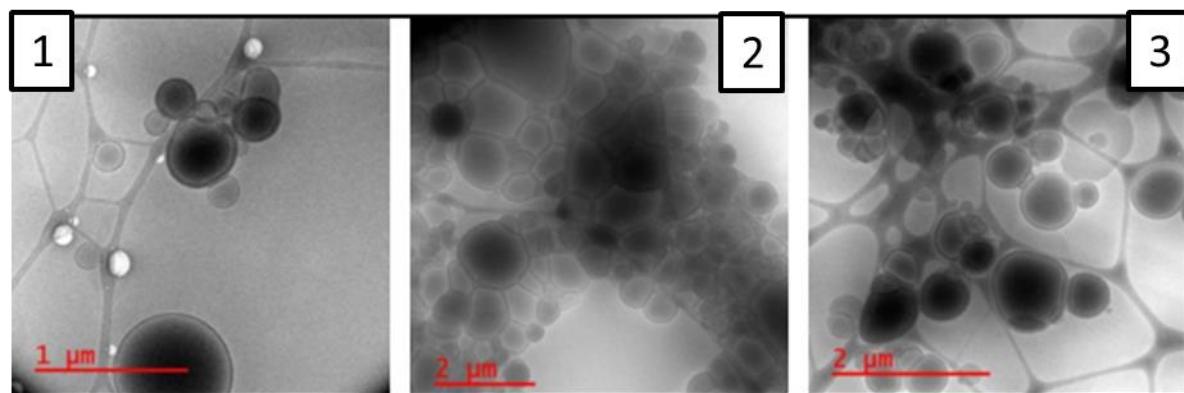


Figure 69 : Images Cryo TEM Pour les systèmes: 1) SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v. 2) SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v HPAM 3230s 2.5g/L. 3) SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v HPAM 3630s 2.5g/L.

Les images des systèmes SDBS-polymère [Figures 69-2 ; 69-3] montrent la présence d'agglomérats de vésicules tandis que le système SDBS en absence de polymère présente des vésicules généralement isolées [Figure 69-1]. Cependant, la taille des vésicules est la même (200 nm jusqu'à 2 µm).

Les vésicules (AOT et SDBS) sont floculées par le polymère formant des flocs conduisant à la séparation de phase du système.

Ainsi, nous pouvons conclure sur le rôle des vésicules sur la stabilité des systèmes surfactant-polymère. L'ajout du polymère conduit à une forte déstabilisation du système accélérant ainsi la séparation de phase. Tandis que des systèmes tels que le SDS qui ne forme pas de vésicules restent toujours stable malgré l'ajout des polymères.

III.3.6.3 Analyse des phases demixées

Dans cette partie, nous allons caractériser les différentes phases démixées, à savoir la concentration en polymère, en tensioactif, en sel et la viscosité de chaque phase. Pour cela, nous avons choisi le système : SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v et HPAM 3230s 2.5g/L. Les différentes mesures ont été faites à t=0h, t=24h et t=36h. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Description des deux phases du système SDBS-HPAM 3230s après démixtion de la formulation

Temps (heures)	Viscosité (mPas) à 10s ⁻¹	Dosage Hyamine Ve/E	Total azote (ppm)	% volume	Concentration en cations (mg/L)	Concentration en anions (mg/L)
0	31	-	-	-	-	-
36 (Phase surnageante)	38	2,4	21	85	15360	23000
36 (Phase dense)	24	0,3	33	15	15700	21880

L'analyse des phases par dosage (Hyamine pour le surfactant ; Azote pour le polymère et chromatographie ionique pour les sels) montre que :

- ✓ Le tensioactif se trouve dans la phase surnageante.
- ✓ Le polymère se partage entre les deux phases. La concentration en polymère de la phase dense est supérieure à la concentration de la phase surnageante.
- ✓ La concentration du sel est légèrement supérieure dans la phase surnageante.

III.3.7 Influence de la composition de la formulation sur la stabilité des formulations SDBS-polymère

Des diagrammes de phases ont été construits pour déterminer l'influence de la concentration en polymère, de la concentration en tensioactif et la salinité sur la stabilité des formulations.

III.3.7.1 Influence de la concentration en polymère

Pour ce faire, nous avons fixé la concentration en SDBS à 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%v et nous avons fait varier la concentration en polymère de 1 à 3 g/L.

Le diagramme de phases [Figure 70] montre que pour une concentration de 20g/L en SDBS, NaCl 40g/L et isobutanol 6%v, toutes les formulations sont opaques, signe de présence de grosses vésicules. Certaines de ces formulations se séparent en deux phases avec le temps, tandis que d'autres ne se séparent pas. Les différents diagrammes de phase réalisés montrent que pour une concentration en SDBS donnée, plus la concentration du polymère est élevée, plus le système devient instable.

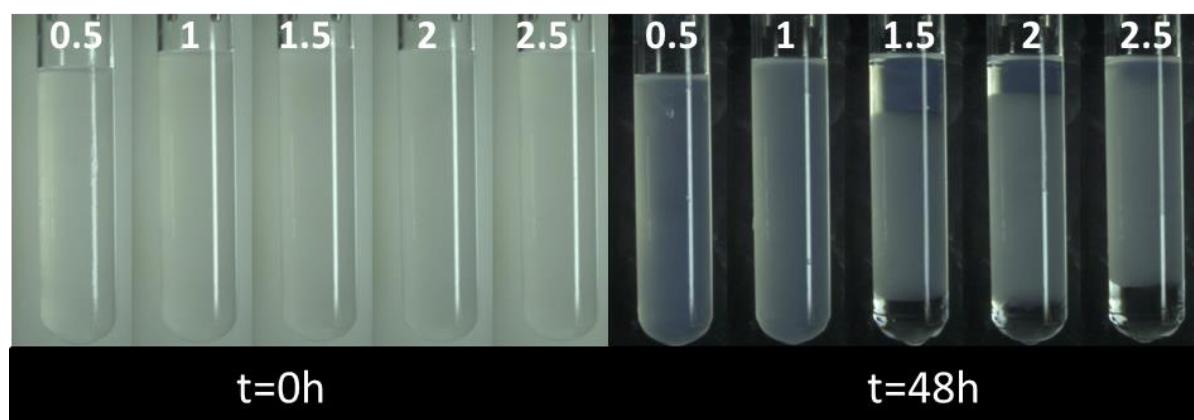


Figure 70 : Diagramme de phase du système SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v pour différentes concentrations en HPAM 3630 [0.5 à 3g/L]. Pour des concentrations en HPAM inférieures à 1g/L, les formulations ne demixent pas. Au-delà de 1.5g/L, les formulations démixent.

III.3.7.2 Influence de la concentration en surfactant

Nous avons construit un diagramme de phases en fixant la concentration en polymère HPAM 3630s à 2,5g/L, la concentration en NaCl à 40g/L et l'isobutanol à 6%v. Nous avons fait varier la concentration en tensioactif de 5 à 25g/L et nous avons mesuré la hauteur correspondante à la phase de vésicules. Le diagramme de phases est représenté sur la figure 71.

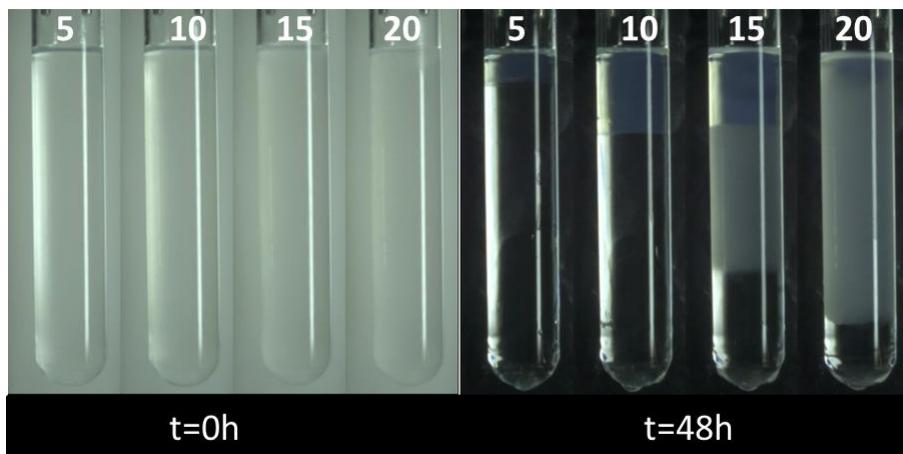


Figure 71 : Diagramme de phase du système SDBS / HPAM 18M/ Isobutanol/ NaCl. La concentration en polymère, en NaCl sont constantes. Seule la concentration du SDBS varie de 5g/L à 20g/L

Les chiffres indiqués sur les tubes correspondent à la concentration en SDBS en (g/L). Le diagramme de phase du système montre que plus la concentration en SDBS est grande, plus la séparation de phase est limitée (Volume de la phase surnageante est grand).

III.3.7.3 Influence de la salinité

Pour ce faire, nous avons construit un diagramme de phases du système SDBS 20g/L, Isobutanol 6%v, HPAM 3230s 2.5g/L en faisant varier la concentration en NaCl de 10 à 45g/L [Figure 72]. A t=0h, pour des concentrations en NaCl inférieures à 20g/L, le système SDBS-polymère est transparent. Au-delà de 20g/L, le système est turbide. Pour rappel, le système en absence de polymère ne forme des vésicules qu'à partir d'une concentration en NaCl supérieure à 20g/L.

A t=8h, le système à 10g/L en NaCl reste toujours transparent, tandis que les systèmes dont la concentration en NaCl est au-delà de 20g/L se séparent en deux phases.

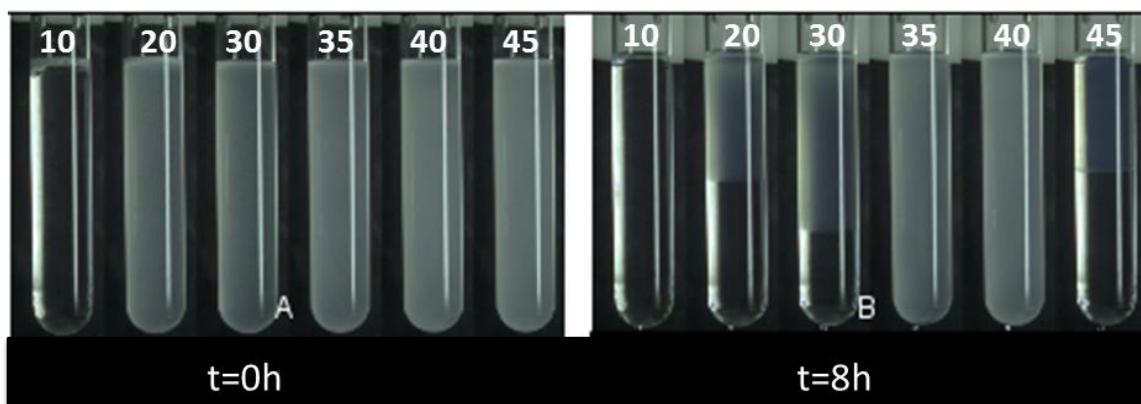


Figure 72 : Diagramme de phases du système SDBS 20g/L Isobutanol 6%v HPAM 3230s 2.5g/L pour différentes concentrations en NaCl (chiffres au-dessus des tubes) à t=0h et à t=8h.

III.3.7.4 Conclusion sur l'influence de la composition des formulations sur la séparation de phase

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la composition des formulations sur leur stabilité. Les systèmes de SDBS sans polymère ne formant pas de vésicules (faibles salinités) restent stables et transparents en présence de polymère. La turbidité (opacité) des formulations SDBS polymère vient de la présence de vésicules dans le système.

Les diagrammes de phases réalisés montrent que Le polymère est un agent floculant des vésicules. D'où l'instabilité de ces formulations. Augmenter la concentration en polymère augmente les interactions entre vésicules ce qui entraîne une forte séparation de phase. Augmenter la concentration en surfactant ne fait qu'augmenter le nombre de vésicules, ainsi la séparation de phase reste limitée.

Ainsi, pour limiter la séparation de phase, il faut :

- Diminuer la salinité des formulations,
- Augmenter la concentration en tensioactif,
- Diminuer la concentration en polymère.

Cependant, en pratique, les concentrations en produits chimiques sont imposées. La concentration de la saumure dépend de la concentration en sel dans le réservoir. La concentration en surfactant tient compte de l'IFT et de l'adsorption et la concentration du polymère est contrôlée par la mobilité de la formulation.

Ainsi, dans la plupart des cas, on se retrouve avec des systèmes instables à injecter dans le réservoir.

III.3.7.5 Calcul de l'Energie d'adhésion

Pour calculer les énergies d'adhésion, nous avons utilisé le modèle présenté en introduction, modèle issu des travaux de J.Bibette [60] et P. Poulin [61]. Ce modèle nécessite de calculer la fraction solide d'objets dispersés. Pour cela, nous avons utilisé les mesures de viscosité à 2s^{-1} qui seront présentées dans la suite du manuscrit.

Nous rappelons que pour des suspensions la fraction solide d'objets ϕ est reliée à la viscosité à cisaillement nul par l'équation :

$$\eta(\phi) = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi^*}\right)^{-2}$$

Où η_0 : Viscosité du solvant à cisaillement nul

Les énergies d'adhésion pour chaque formulation SDBS-HPAM sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 11 : Calcul de l'énergie d'adhésion pour le système SDBS – HAPM en fonction de la longueur de la chaîne du polymère.

Formulation	Energie d'adhésion ($K_B T$)
SDBS 20g/L ; NaCl 40g/L ; HPAM 3130s ; 2.5g/L isobutanol 6%v	-6.67
SDBS 20g/L ; NaCl 40g/L ; HPAM 3230s ; 2.5g/L isobutanol 6%v	-6.83
SDBS 20g/L ; NaCl 40g/L ; HPAM 3430s ; 2.5g/L isobutanol 6%v	-7.33
SDBS 20g/L ; NaCl 40g/L ; HPAM 3630s ; 2.5g/L isobutanol 6%v	-8.89
SDBS 20g/L ; NaCl 40g/L ; HPAM 5115 VHM; 2g/L isobutanol 6%v	-8.53

Le tableau 11 montre que l'énergie d'adhésion U_0 augmente avec la longueur de la chaîne de polymère. Cela veut dire que les forces d'adhésion entre les flocs sont plus grandes dans le cas des formulations avec des polymères à grande longueur de chaîne. Par conséquent, les flocs formés par ces formulations sont plus compacts et plus rigides que les flocs formés avec des formulations à courte chaîne de polymère.

III.3.7.6 Cinétique de démixtion

Les différents diagrammes de phase réalisés dans cette étude montrent que la plupart des formulations SDBS-polymère finissent par se séparer en deux phases. Cependant, la cinétique de séparation de phase n'est pas la même pour chaque formulation. Ainsi nous avons déterminé un paramètre caractéristique de cette cinétique : le temps de crémage qui est le temps à partir duquel on passe d'un système monophasique à un système diphasique.

Ce temps de crémage a été déterminé à l'aide du Turbiscan en mesurant l'évolution de la transmission de la lumière en fonction de la hauteur du tube dans laquelle l'échantillon est mis. Ce temps est pris dès que l'échantillon présente deux phases. Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir : la concentration en produits chimiques, la concentration en sel, la longueur de la chaîne du polymère. Pour chaque formulation, nous avons obtenu un temps de crémage que nous avons tracé en fonction de la viscosité de chaque formulation avant séparation. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 73.

La figure 73 montre que le temps de crémage dépend de la viscosité de la formulation. Plus la formulation est visqueuse, plus la cinétique de séparation de phase est lente.

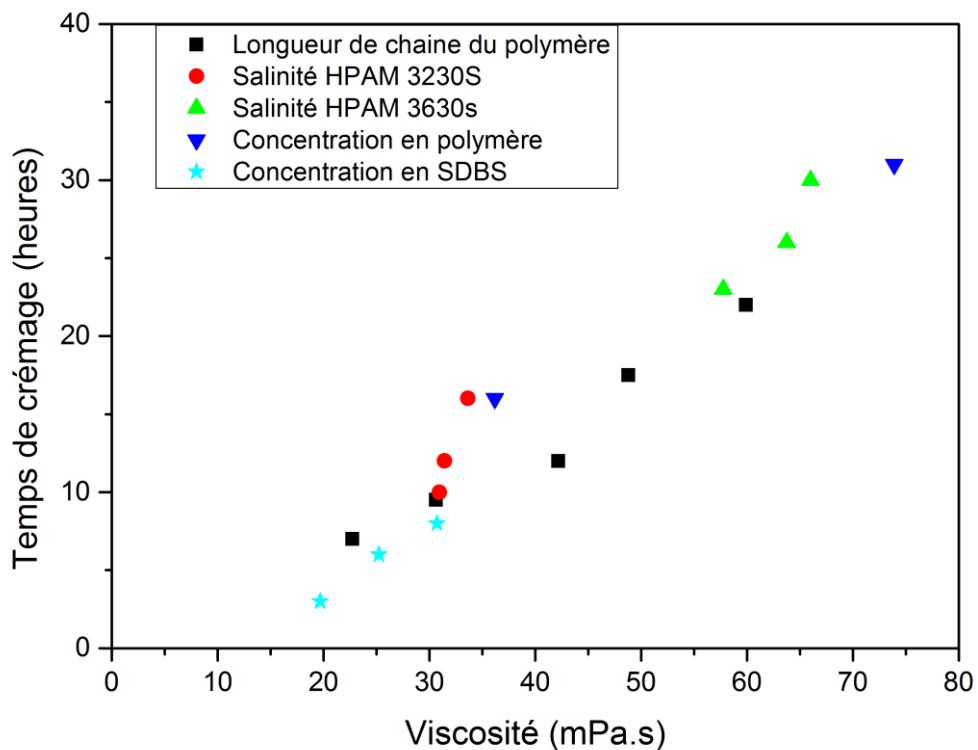


Figure 73 : Temps de crémage des formulations surfactant –polymère en fonction de la viscosité des formulations.

Cependant, il est important de préciser que cette caractérisation n'est applicable qu'à l'échelle du laboratoire. A l'échelle du réservoir, les injections des formulations peuvent durer des années, ainsi cette caractérisation n'est pas satisfaisante.

Les différents diagrammes de phases effectués précédemment ont révélé que les systèmes SDBS-HPAM sont très sensibles aux concentrations des différents produits notamment la concentration en polymère et la longueur de la chaîne du polymère. Ainsi ces systèmes peuvent présenter deux états différents en fonction des concentrations :

Etat fluide : correspond à un état dans lequel les vésicules demeurent libres les unes par rapport aux autres, les forces entre vésicules sont répulsives ou faiblement attractives d'où l'état monophasique du système.

Etat solide (floculé) : les vésicules sont agrégées entre elles, les forces sont fortement adhésives. Toutes les vésicules sont collées formant ainsi une sorte de gel ou une crème.

Lorsque l'état floculé est atteint, les flocs décentrent vers la partie supérieure de l'échantillon (crémage). L'échantillon a alors un aspect inhomogène au niveau macroscopique : la partie supérieure ressemble à une crème et la partie inférieure est transparente.

III.3.8 Etude rhéologique des formulations surfactant-polymère

Dans ce paragraphe, nous allons regarder l'effet de l'ajout du polymère sur le comportement rhéologique des formulations EOR. Nous allons comparer les courbes d'écoulements des formulations surfactant-polymère avec les courbes d'écoulement des phases continues.

III.3.8.1 Système SDS+ polymère

Pour ce système, nous allons comparer la courbe d'écoulement de la formulation SDS + polymère avec la courbe d'écoulement de sa phase continue [Figure 74] pour des taux de cisaillements de 1s^{-1} à 200s^{-1} ¹. La géométrie utilisée est une géométrie Couette. Les mesures ont été faites à $T=25^\circ\text{C}$.

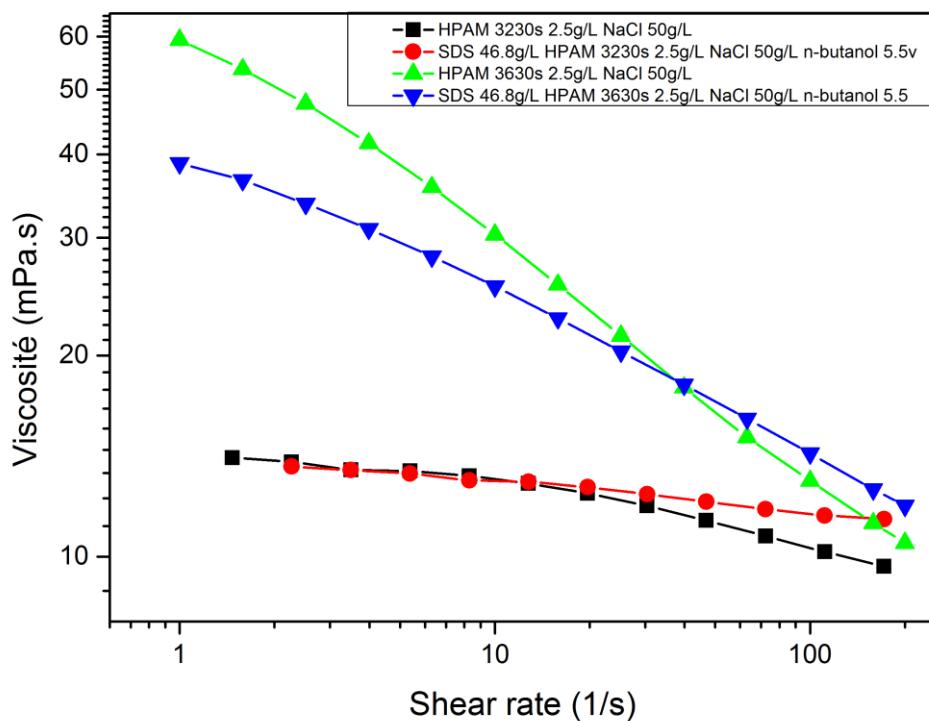


Figure 74 : Courbes d'écoulement des formulations : SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L n-butanol 5.5%v et HPAM 3230s 2.5g/L (points bleus) et HPAM 3230s 2.5g/L, NaCl 50g/L.

Nous n'observons pas d'augmentation nette de la viscosité en fonction de l'ajout de surfactant. Ce phénomène est couramment observé lorsque des complexes polymères surfactant se forment [76].

Nous observons une diminution de viscosité à bas taux de cisaillement. Un tel comportement dans un système analogue a été observé dans des mélanges SDS-HPAM en absence de butanol par Methemitis [77]. La diminution de la viscosité est corrélée dans ce cas à des effets de force ionique. Les charges négatives sur les chaînes HPAM se repoussent, ce qui fait que les polymères adoptent une conformation allongée. L'augmentation de la concentration d'ions due au sel dissous entraîne une condensation progressive de la charge. Cela diminue la répulsion entre les charges, en abaissant le volume hydrodynamique de chaque chaîne de polyélectrolyte, diminuant ainsi leur degré de

chevauchement et, par conséquent, en diminuant la viscosité de la solution, conformément à ce qui est observé ici.

La présence du surfactant pourrait aussi dans ce cas simplement modifier la force ionique du milieu. La présence de surfactant affecte le comportement du système qui devient moins rhéofluidifiant. Cet effet a aussi été noté en présence de sel par Walter [78]. Les auteurs de ce papier ont mesuré le temps caractéristique des polymères par rhéologie élongationnelle en présence de sel. Ce temps décroît. En effet les charges électrostatiques sont écartées ou condensées et le polymère retourne plus vite à sa forme pelote. Le cisaillement critique où apparaît la rhéofluidification est inversement proportionnel à ce temps caractéristique. Le phénomène de rhéofluidification est donc reporté aux très grands taux de cisaillement. Bien que difficilement comparable à nos données une variation d'un facteur 100 est observée dans l'étude précédente.

III.3.8.2 Système AOT-polymère

Dans cette partie, nous allons regarder le comportement rhéologique de la formulation d'AOT en présence de polymère. Nous allons nous intéresser en particulier à l'effet de la concentration et de la longueur de la chaîne du polymère.

Pour ce faire, nous avons préparé des formulations AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L -polymère (HPAM 3230s et HPAM 3630s) en faisant varier la concentration en polymère de 1 à 3g/L. Dans la figure 75, nous présentons les courbes d'écoulements des formulations AOT + HPAM 3230s pour différentes concentrations en HPAM. Ces courbes d'écoulements sont comparées aux courbes d'écoulements des phases continues.

Les systèmes AOT / HPAM sont des systèmes floqués. Le shear thickening (rhéoépaississement) observé disparaît avec l'ajout de HPAM. Il reste une trace du shear thickening vers 50 s^{-1} qui est masqué par la viscosité du solvant [Figure 77].

La rhéologie monte un plateau quasi Newtonien à bas taux de cisaillement. La zone Newtonienne est quittée pour des taux de cisaillement supérieur à 0.3 s^{-1} ce qui correspond à des contraintes variant entre 0.02 Pa et 0.06 Pa.

En revenant à la définition de la contrainte déclenchant une érosion des agrégats, cela induit que la taille des agrégats à bas taux de cisaillement est de l'ordre de $\frac{E_0}{R_0^3} = \sigma_c$.

Pour E_0 de l'ordre de $8\text{ k}_B T$ ceci correspond à des R_0 de l'ordre de 2 microns soit à peu près 1000 vésicules dans un floc.

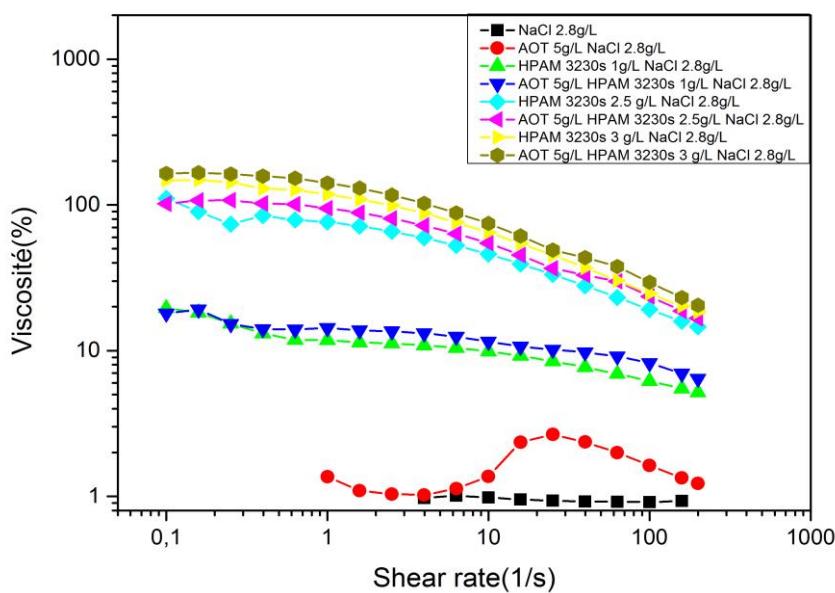


Figure 75 : Courbes d'écoulement des formulations AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L, HPAM 3230s pour différentes concentrations en polymère

Des comportements similaires sont observés pour les autres polymères HPAM 3630s [Figure 76].

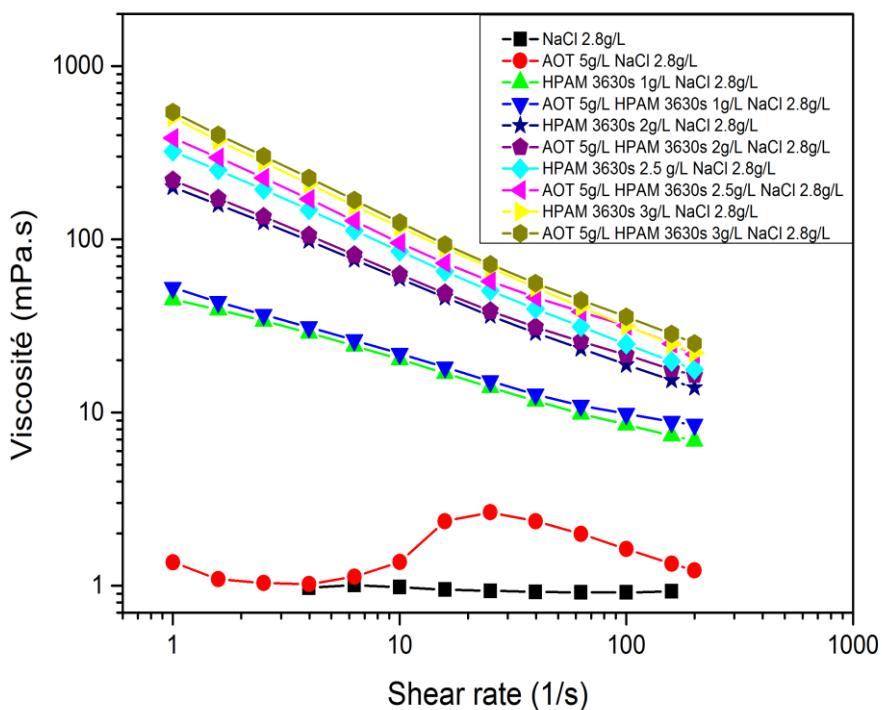


Figure 76 : Courbes d'écoulement des formulations AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L, HPAM 3630s pour différentes concentrations en polymère

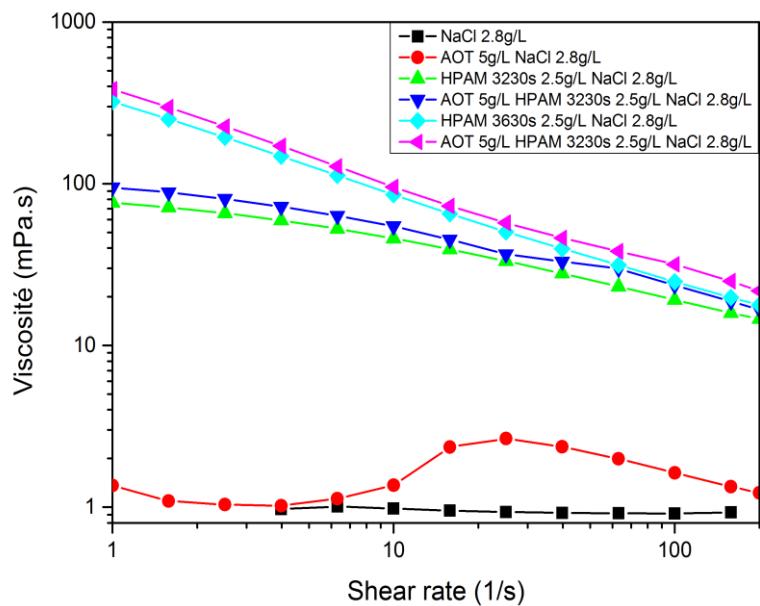


Figure 77 : Comparaison des courbes écoulement des formulations AOT 5g/L , NaCl 2.8g/L en absence et en présence de polymère (HPAM 3230s & HPAM 3630s) à 2.5g/L. Le phénomène de shear thickening est moins important dans les formulations AOT en présence de HPAM 3630s que le HPAM 3230s

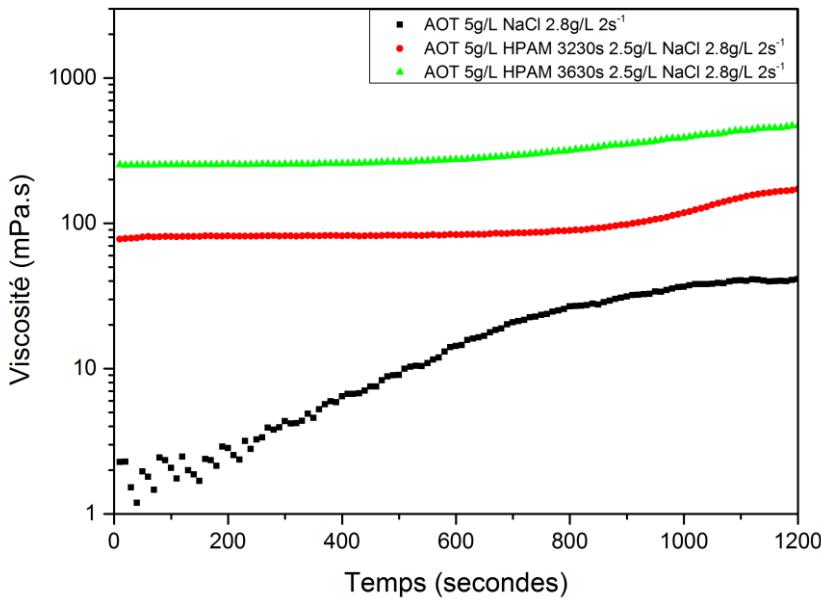


Figure 78 : Comparaison de la viscosité des formulations AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L en absence et en présence de polymère (2.5g/L) pour un taux de cisaillement de 2 s^{-1} .

La comparaison sur un palier du système AOT-HPAM [Figure 78] à bas taux de cisaillement montre que le phénomène de shear thickening qui intervient en absence de polymère est fortement masqué en présence de polymère. Tout se passe comme si le polymère empêchait la fusion des vésicules.

La cinétique de retour à l'équilibre est beaucoup plus rapide que celle de la formulation de l'AOT [Figure 79].

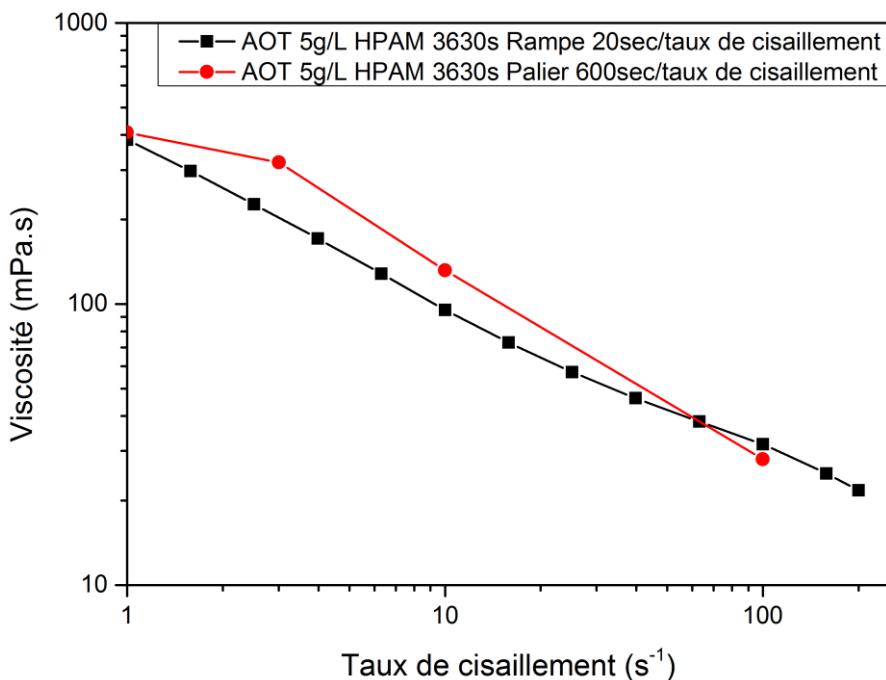


Figure 79 : Comparaison courbe d'écoulement de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L, HPAM 3630s par palier et par rampe.

En présence du polymère, les systèmes sont floculés et instables, une démixtion est observée après quelques jours. Cependant, le phénomène de rhéoépaississement est fortement masqué par la présence du polymère. Comme si le polymère empêchait la fusion des vésicules observée lors de l'absence de polymère. Ce qui semble paradoxal vu que le polymère entraîne la flocculation des vésicules.

En présence de polymère, aux faibles taux de cisaillement ($< 3 s^{-1}$), la taille des objets formés est de l'ordre de quelques microns, contrairement à l'absence de polymère (plus de 50 microns). Pour les taux de cisaillement intermédiaires, il semblerait que l'effet du polymère empêchant la fusion des vésicules disparait, des objets de l'ordre de 50 microns sont observés pour des taux de cisaillement de $10 s^{-1}$ [figure 80]. Au-delà de $30 s^{-1}$, les objets sont cassés et le système devient fluide [figure 81].

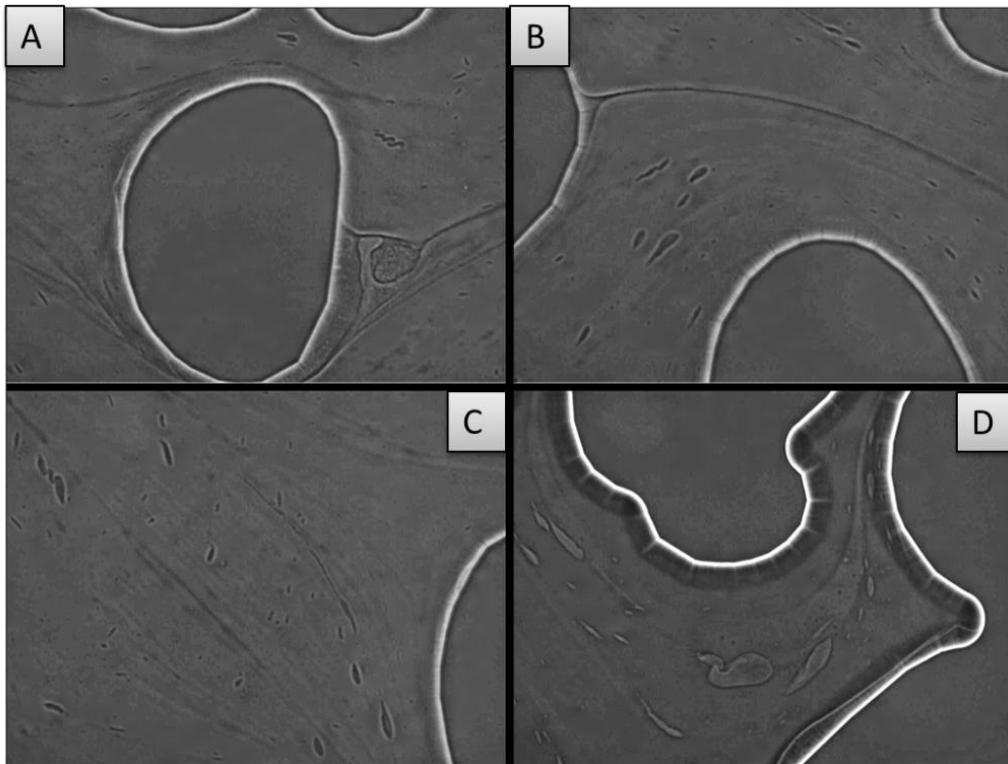


Figure 80 : A 0.2 s^{-1} et à 0.5 s^{-1} , nous observons des agrégats de très petites tailles de l'ordre de 2 microns.

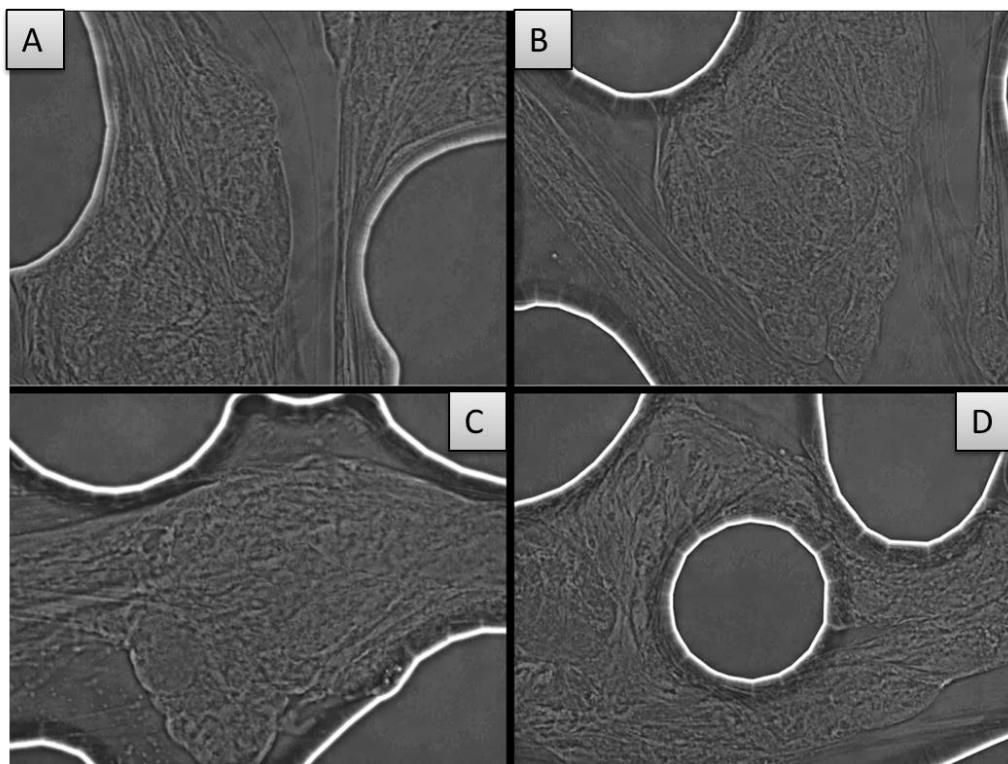


Figure 81 : Pour un taux de cisaillement compris entre 1 et 30 s^{-1} , nous observons un gel. Au-delà de ce taux de cisaillement, le système est fluide.

III.3.8.3 Système SDBS-polymère

Dans cette partie, nous avons réalisé des courbes d'écoulements des formulations SDBS-polymère. Nous nous sommes intéressés en particulier à l'influence de la longueur de chaîne du polymère. Pour ce faire, nous avons fixé la concentration en SDBS à 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v et HPAM 2.5g/L. La concentration en polymère (2.5g/L) a été choisie dans le but d'avoir des systèmes SDBS-polymère qui démixtent.

Comme pour l'AOT, nous avons comparé la viscosité de la formulation SDBS-polymère avec la viscosité de la phase continue (HPAM-NaCl). Nous avons regardé l'influence de la longueur de la chaîne du polymère (3 millions, 6 millions, 12 millions et 18 millions).

Nous rappelons que le système démixte. Nous allons faire deux études, une étude sur un échantillon préalablement agité et la deuxième sur la phase surnageante de la formulation demixtée.

III.3.8.3.1 Viscosité des formulations préalablement agitées

La figure 82 représente la viscosité des formulations de HPAM pour différentes longueurs de chaîne de polymère. Les systèmes sont rhéofluidifiants.

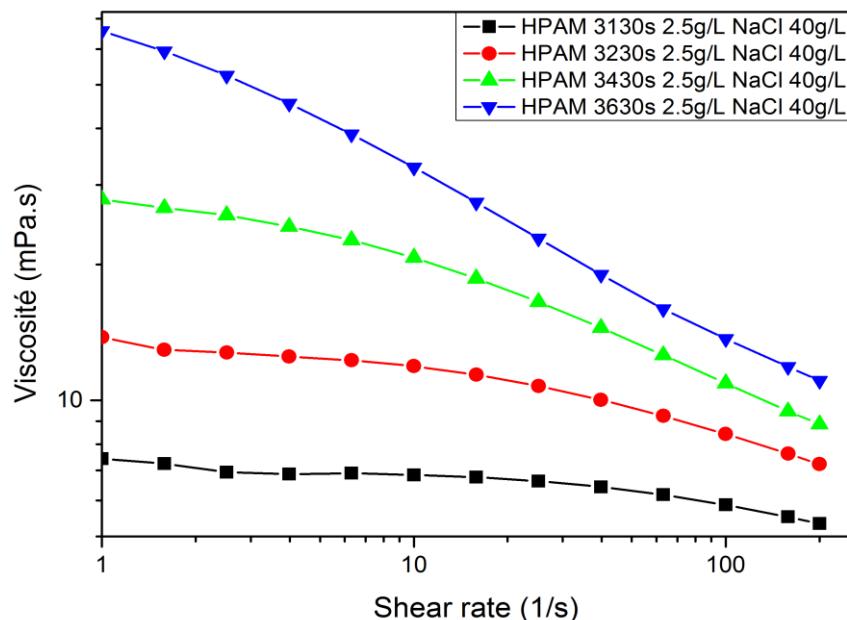


Figure 82 : Courbes d'écoulement pour les solutions de polymères HPAM pour différentes longueurs de chaîne. La concentration en NaCl est de 40g/L dans toutes les solutions.

La figure 83 présente les courbes d'écoulement des formulations SDBS-HPAM. La viscosité de la formulation en présence du SDBS est plus grande que la viscosité de la phase continue (HPAM seul). Cette différence de viscosité s'explique par la présence de vésicules de SDBS. En effet ces dernières seraient floculées par le polymère conduisant à l'augmentation de la viscosité de la formulation.

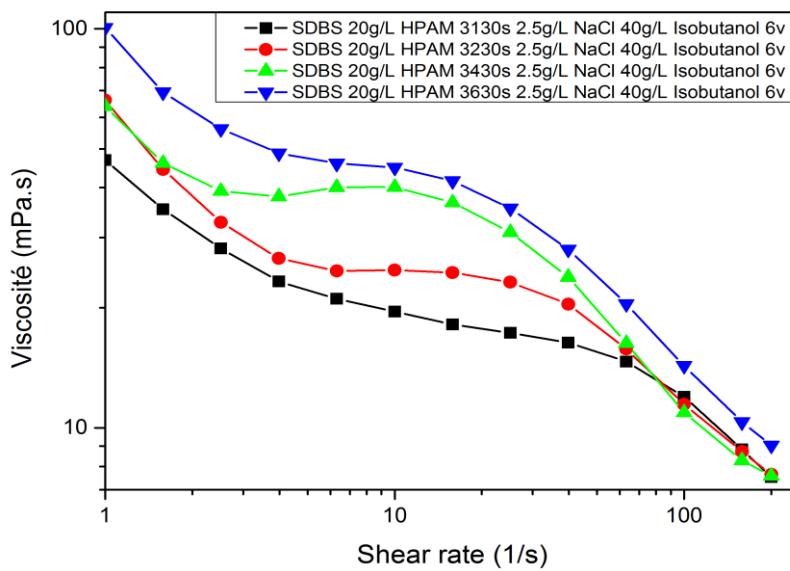


Figure 83 : Courbes d'écoulement des formulations SDBS+ HPAM pour différentes longueurs de chaîne du polymère

De la même façon que l'AOT, le SDBS en présence de polymère montre un comportement globalement rhéofluidifiant puis une zone de bosse au niveau de 10 s^{-1} . Le système sous agitation atteint son équilibre au bout de quelques secondes [Figure 84].

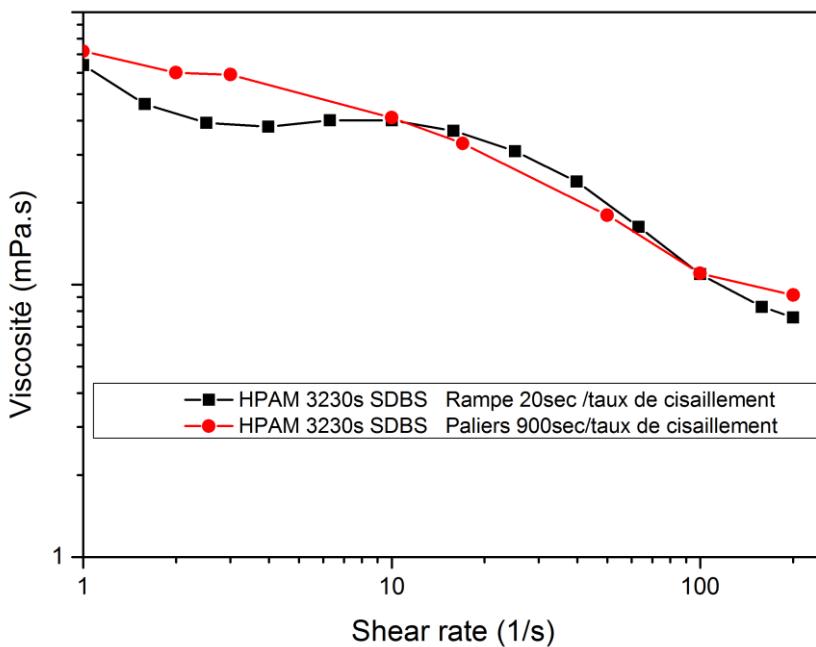


Figure 84 : Comparaison courbe d'écoulement de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v, HPAM 3230s 2.5g/L par palier et par rampe.

Les expériences réalisées en microscopie optique sous écoulement montrent que la taille des agrégats diminue continument sur la plage de cisaillement étudiée. Le phénomène de rhéoépaississement observé s'explique sûrement par un problème de cinétique.

Le système SDBS-HPAM est un système rhéofluidifiant. Nous rappelons que ce sont des systèmes flocculés. La variation de la viscosité avec le taux de cisaillement a deux origines. La solution HPAM est rhéofluidifiante et les agrégats SDBS-HPAM ont une taille qui varie en fonction de l'écoulement.

En effet, des expériences de microscopie sous écoulement montrent que la taille des agrégats varie grossièrement entre 6 microns pour les taux de cisaillement de l'ordre de 0.1 s^{-1} vers des tailles nanométriques pour les taux de cisaillement de l'ordre de 100 s^{-1} [Figures 85,86].

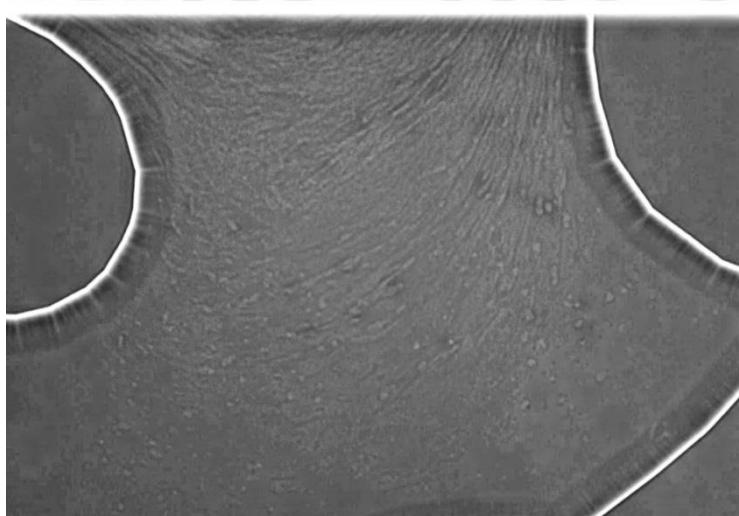


Figure 85 : Taille des agrégats formés par le SDBS+ HPAM 3230s pour un taux de cisaillement de 30s^{-1} . La taille des agrégats est inférieure à $1\mu\text{m}$

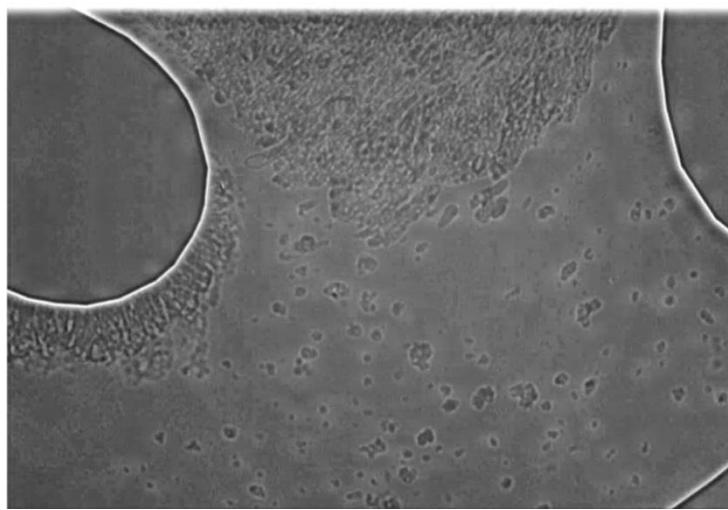


Figure 86 : Taille des agrégats formés par le SDBS+ HPAM 3230s pour un taux de cisaillement de 1s^{-1} . La taille des agrégats est de quelques microns

Il n'est pas trivial de comprendre que des agrégats plus petits induisent une viscosité plus faible. La viscosité d'une suspension ne dépend que de la fraction solide et pas du rayon des particules.

III.3.8.3.2 Viscosité de la partie surnageante de la formulation demixée

L'étude des paliers mets en évidence des comportements particuliers. La partie surnageante a une rhéologie légèrement différente de la formulation agitée. Les temps caractéristiques de mise à l'équilibre sous le rhéomètre sont plus longs pour les faibles taux de cisaillement mais le comportement global est le même au-delà de 5 s^{-1} .

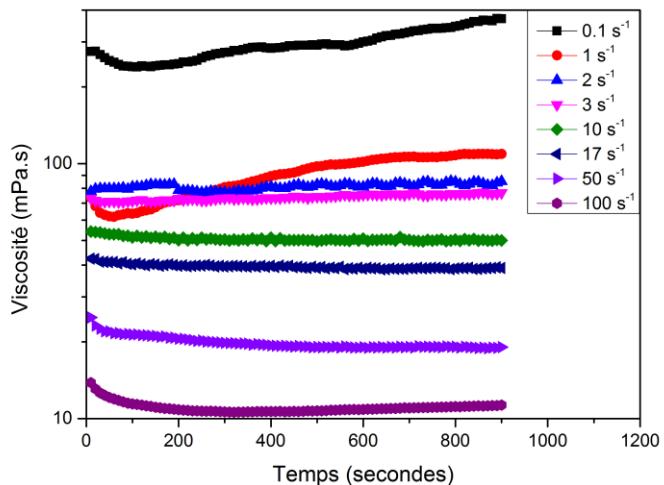


Figure 87 : Viscosité de la phase surnageante de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v et HPAM 3230s 2.5g/L par palier de taux de cisaillement allant de 0.1s^{-1} à 100s^{-1}

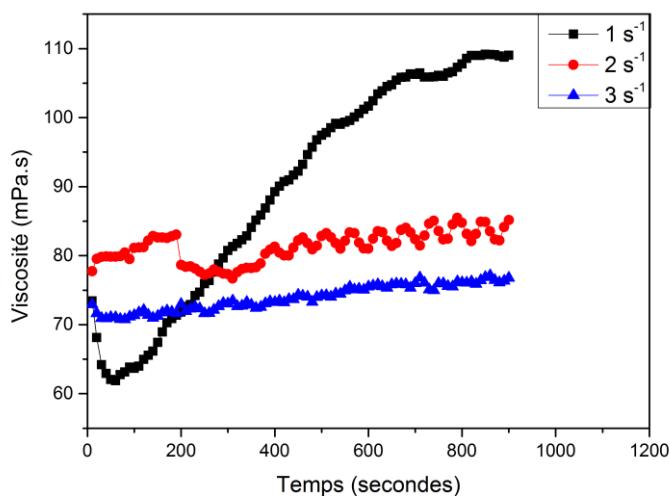


Figure 88 : Viscosité de la phase surnageante de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v et HPAM 3230s 2.5g/L par palier de taux de cisaillement allant de 1s^{-1} à 3s^{-1} .

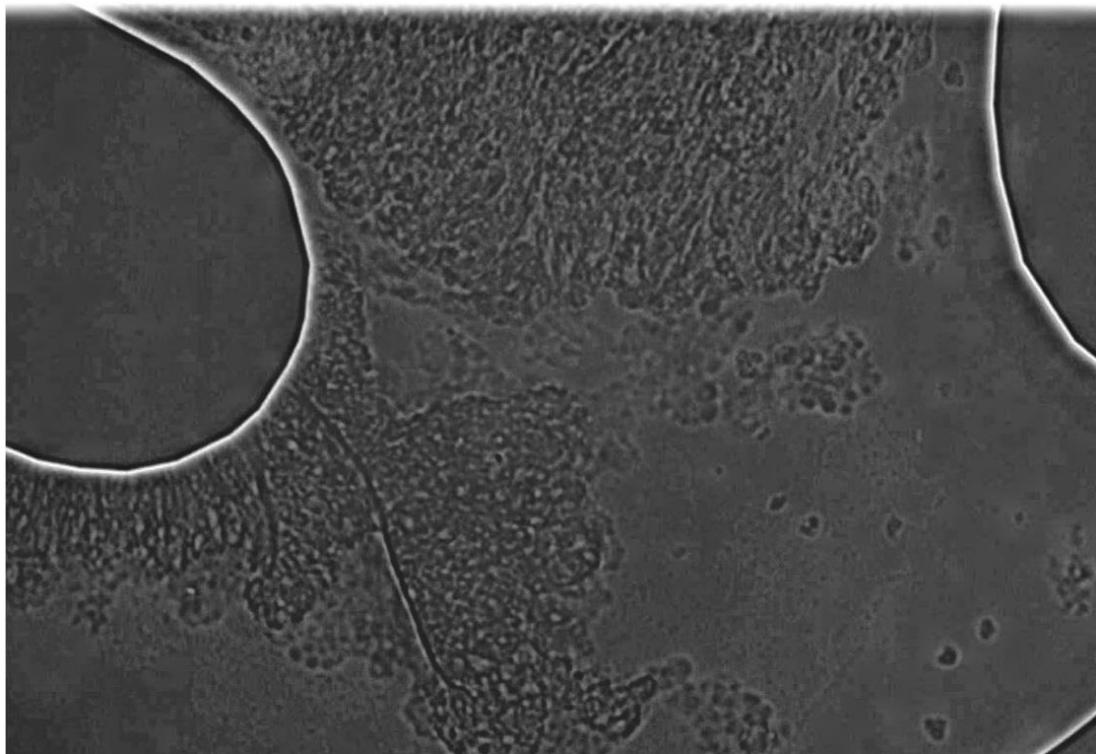


Figure 89 : Taille des agrégats formés par la partie surnagante de la formulation SDBS+ HPAM 3230spour un taux de cisaillement de 1 s^{-1} . Des agrégats de l'ordre de 20 microns sont formés.

Les expériences d'écoulements sous cisaillement montrent que la taille des agrégats [Figure 89] peut atteindre les 30 microns pour un taux de cisaillement de 1 s^{-1} contrairement à la formulation agitée où la taille des particules pour les faibles taux de cisaillement est de l'ordre de quelques microns (inférieurs à 5 microns). Ces expériences montrent que les formulations agitées et démixtées injectées dans les roches pourraient avoir des comportements différents.

III.4 Conclusions sur la caractérisation des formulations EOR

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé des formulations EOR. Cette étape est primordiale afin de prévoir l'injectivité de ces formulations dans les milieux poreux. Caractériser une formulation consiste à étudier sa stabilité (Suivi de la transmission de la lumière en fonction du temps), déterminer la taille des particules (présence de vésicules dans le système par DLS ou/ et CryoTEM) et enfin, le plus important est l'étude du comportement rhéologique d'une formulation.

Trois systèmes de tensioactifs ont été étudié :

- Le cas le plus simple est le SDS, ce dernier ne forme pas de vésicules dans les conditions de WIII. Le système est stable et newtonien. L'ajout du polymère ne conduit pas à une déstabilisation de la formulation.
- Par la suite, nous avons étudié l'AOT, un système stable d'un point de vue thermodynamique. Le système à l'équilibre est caractérisé par la présence de vésicules dont la taille est de l'ordre de 100 nm. L'étude rhéologique par paliers a montré que la viscosité du système n'est pas stable après 600 secondes, le temps nécessaire pour l'équilibre pourrait être long pour les faibles cisaillements. Le système de l'AOT est un système qui génère un gel sous écoulement à faible taux de cisaillement.

L'augmentation de la viscosité au cours du temps à très bas taux de cisaillement est due à la formation d'une phase visqueuse (gel). La microscopie sous écoulement a montré que la taille des objets formés dépend du taux de cisaillement. La taille des agrégats formés en fonction du taux de cisaillement est donnée dans la figure 90.

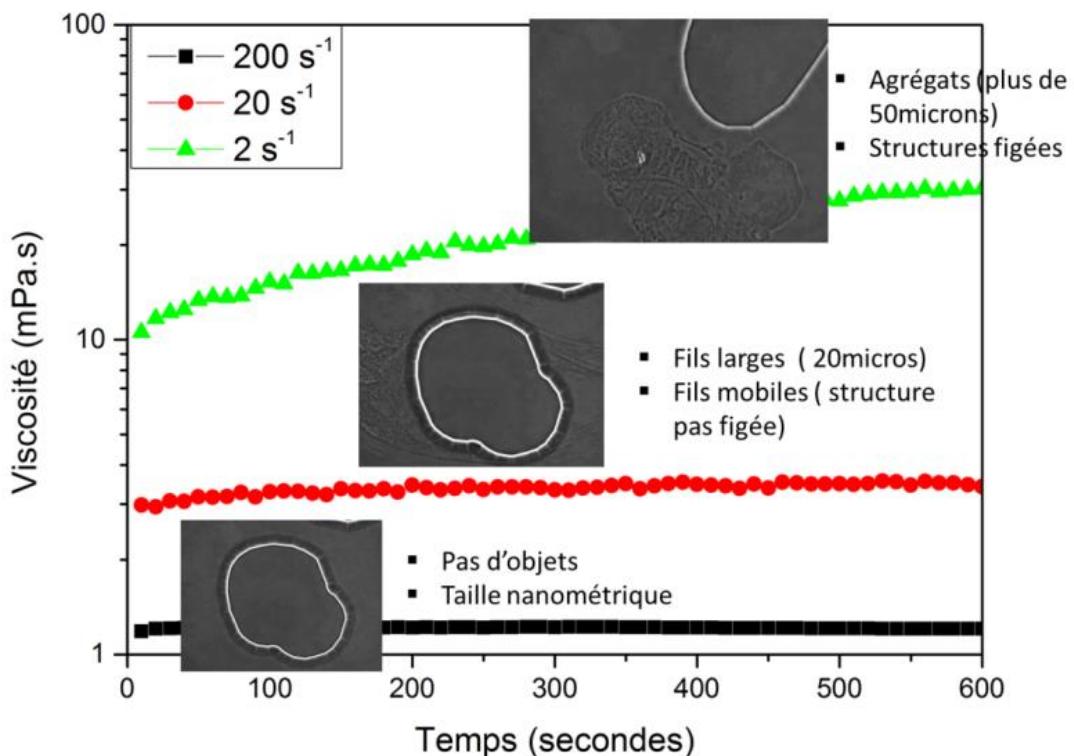


Figure 90 : Comparaison de la taille des agrégats formés par la formulation de l'AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L pour différents taux de cisaillement

En présence du polymère, les systèmes sont floculés et instables, une démixtion est observée après quelques jours. Cependant, le phénomène de formation de gel sous écoulement est fortement masqué par la présence du polymère, comme si le polymère empêchait la fusion des vésicules observée lors de l'absence de polymère. Ce qui est paradoxal vu que le polymère entraîne la flocculation des vésicules.

En présence de polymère, aux faibles taux de cisaillement ($< 3\text{s}^{-1}$), la taille des objets formés est de l'ordre de quelques microns, contrairement à l'absence de polymère (plus de 50 microns). Pour les taux de cisaillement intermédiaires, il semblerait que l'effet du polymère empêchant la fusion des vésicules disparait, des objets de l'ordre de 50 microns sont observés pour des taux de cisaillement de 10s^{-1} . Au-delà de 30s^{-1} , les objets sont cassés et le système devient fluide.

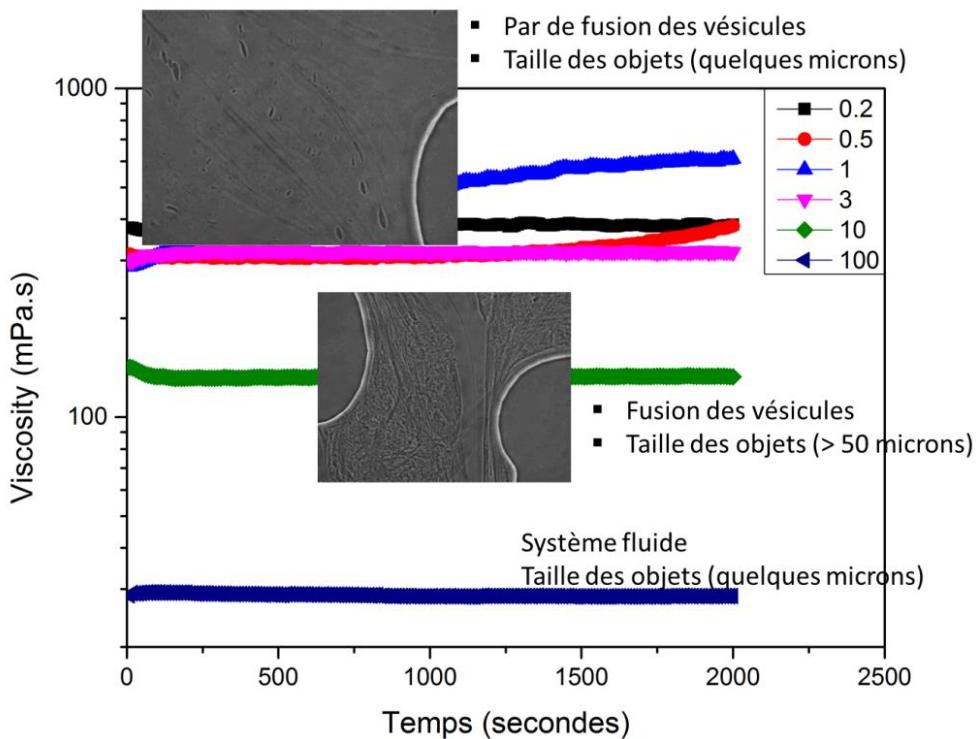


Figure 91 : Comparaison de la taille des agrégats formés par la formulation de l'AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L HPAM 3630s 2.5g/L pour différents taux de cisaillement

Pour les faibles taux de cisaillements, L'AOT en présence de polymère atteint l'équilibre beaucoup plus rapidement que l'AOT seul.

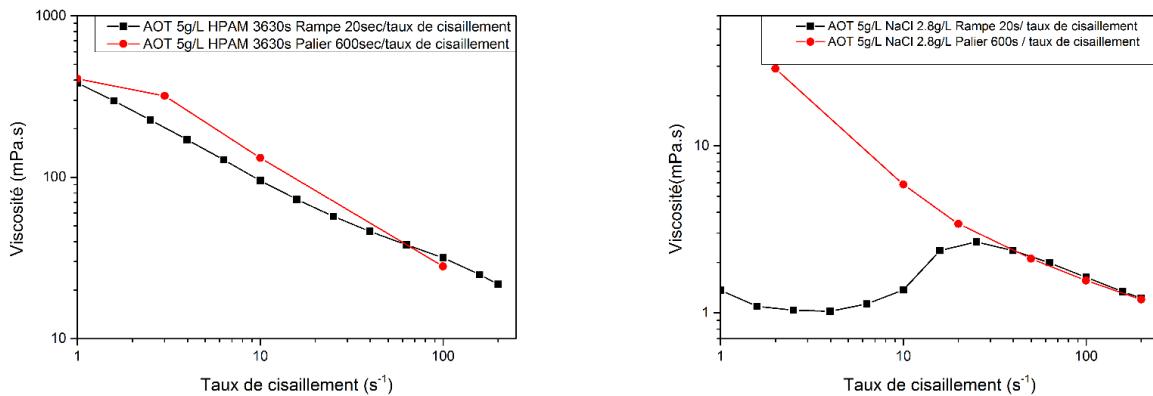


Figure 92 : Comparaison entre les courbes d'écoulements des formulations AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L et AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L, HPAM 3630s 2.5g/L

- Le dernier tensioactif étudié est le SDBS. Comme pour l'AOT et le SDS, le système est stable thermodynamiquement. La DLS a montré la coexistence d'une phase de micelles (quelques nanomètres) et de vésicules (jusqu'au micron). Le système est newtonien et atteint l'équilibre après quelques secondes.

L'ajout du polymère flocule les vésicules, ce qui conduit à une forte démixtion du système. Le contrôle des concentrations en produits chimiques et en sel permet de limiter la démixtion. Cependant, dans la plupart des cas, les concentrations sont imposées (WIII, mobilité et salinité du réservoir). De plus, cette caractérisation permet juste de limiter la démixtion et non pas de comprendre le comportement des formulations afin de prévoir l'écoulement dans les poreux ce qui est l'objectif de la thèse.

Ainsi, l'énergie d'adhésion U_0 a été calculée en fonction de la longueur de la chaîne du polymère, celle-ci est d'autant plus grande que la longueur de chaîne du polymère est grande. Ce paramètre nous renseigne sur la rigidité des flocs ce qui peut avoir une influence lors de l'écoulement des formulations dans le poreux.

Le système sous agitation atteint son équilibre au bout de quelques secondes, la taille des objets formés varie entre 1 micron pour les taux de cisaillement élevés à 2-3 microns pour les bas taux de cisaillement. Contrairement à ce qui était observé pour l'AOT où la taille des agrégats pour les bas taux de cisaillement dépasse les 50 microns.

L'étude des systèmes démixés a montré la formation d'agrégats dont la taille peut atteindre une vingtaine de microns pour les faibles taux de cisaillement de l'ordre de 1s^{-1} contrairement à la formulation agitée dont la taille des agrégats pour les faibles taux de cisaillement est de l'ordre du micron.

Ainsi, pour conclure, ce qui sort de l'étude de la caractérisation des formulations est le suivant :

Dans le cas où le système ne démixe pas, des mesures de rhéologie et de microscopie sous écoulement sont réalisés afin de mieux comprendre le comportement des formulations. En effet, sous cisaillement, des formulations comme les solutions d'AOT donnent la naissance à un gel dont la taille est de 50 nm, ce gel n'est observé que lorsqu'un taux de cisaillement est appliqué.

Dans le cas où le système démixe, ce qui se passe dans la plupart des cas lors de l'ajout du polymère dans les conditions de WIII et de salinité du réservoir, cela ne veut pas dire forcément que ces formulations ne peuvent pas être injectées pour les expériences d'GOR. Il faut là encore faire de la rhéologie, vérifier que le système est stable et observer sous microscopique les structures sous cisaillement.

Si la taille des agrégats formés pour les taux de cisaillement appliqués dans les réservoirs est plus petite que la taille des pores, il n'y aura pas forcément de bouchage même dans les cas des formulations flocculées, sauf si les agrégats s'adsorbent sur la roche (phénomènes auxquels on s'intéressera dans le chapitre suivant).

La caractérisation des formulations adoptée classiquement concerne la détermination de la salinité optimale du système pour lequel la tension interfaciale entre la formulation et l'huile est le plus basse possible et la stabilisation d'une formulation basée sur la turbidité (aspect visuel) et la stabilité du système durant 48h n'est pas du tout satisfaisante pour prévoir l'écoulement d'une formulation dans la roche.

L'étude du comportement rhéologique et la détermination de la taille des agrégats sous cisaillement ainsi que l'injection dans les micromodèles (chapitre IV) permet de mieux prévoir l'écoulement des formulations dans le poreux.

Chapitre IV
Injection des
formulations EOR dans
les milieux poreux

Chapitre IV. Injection des formulations EOR dans les milieux poreux

Après l'étude en volume des formulations EOR, nous allons dans ce chapitre étudier l'injection de ces formulations dans un poreux. Dans la première partie du chapitre, nous allons décrire les montages et les milieux poreux utilisés pour l'injection des formulations EOR. Dans la deuxième partie, nous allons regarder l'injectivité des formulations EOR dans les milieux poreux modèles et à la fin de chapitre nous allons nous focaliser sur l'injection des formulations dans les milieux poreux réels.

L'objectif est l'étude de l'écoulement à l'intérieur d'un poreux des formulations EOR caractérisées dans le chapitre III, nous allons notamment déterminer les conditions de bouchage et d'injectivité des formulations EOR dans un premier temps. Nous allons mesurer par la suite la rétention des produits chimiques à l'intérieur de la roche. Enfin, nous allons comparer l'injection des formulations surfactant-polymère sous agitation avec les formulation demixées.

IV.1 Matériels et méthodes

IV.1.1 Montage microfluidique

Afin d'avoir accès à une réponse rapide sur l'injectivité d'une formulation, l'outil microfluidique peut s'avérer très utile. En effet, la microfluidique permet de réduire les temps d'expériences et les volumes de fluides injectés tout en ayant la possibilité d'étudier la variation de plusieurs paramètres tels que le débit, le taux de cisaillement et la concentration en produits chimiques en peu de temps contrairement aux essais corefloods (injection dans des carottes de roche) qui peuvent prendre des mois d'expériences.

Microfabrication des puces microfluidiques

Dans un premier temps, nous avons réalisé des milieux poreux avec des puces fabriquées à l'aide du PDMS (PolyDiméthylSiloxane). Les procédés de fabrications des micromodèles avec le PDMS sont bien connus [79]

Les dessins du circuit des micromodèles ont été conçus en utilisant le logiciel Clewin. Ces micromodèles comportent trois zones : une zone d'injection du fluide, le milieu poreux et une zone de sortie du fluide. L'entrée et la sortie du milieu poreux sont symétriques. Une zone d'homogénéisation de 1 cm est mise avant l'entrée des fluides dans les canaux afin d'avoir un écoulement le plus homogène possible [Figure 93].

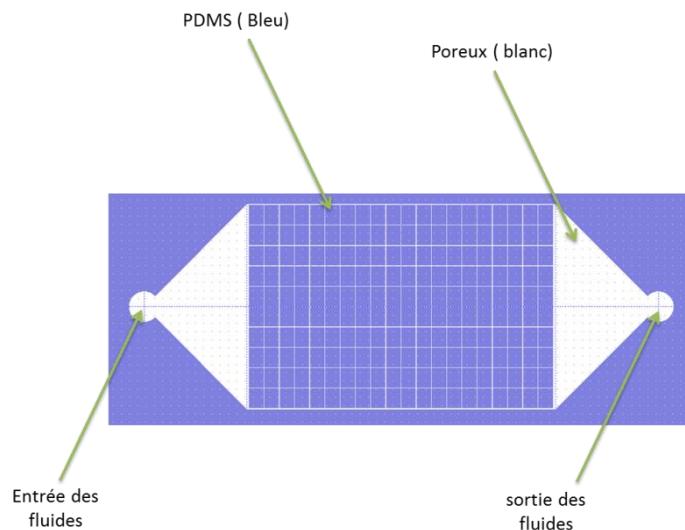


Figure 93 : Exemple d'un masque utilisé pour la microfabrication des micromodèles

La microfabrication des puces passe par trois étapes :

Fabrication du moule

De la résine photosensible SU8 avec une épaisseur déterminée est étalée sur un support de Silicium (Wafer) à l'aide d'une lamineuse ce qui permet de fabriquer le négatif du circuit. Le wafer est préalablement nettoyé à l'isopropanol et chauffé à 200°C afin d'éliminer l'eau et éventuellement les chaînes carbonées. L'épaisseur de la résine va déterminer la hauteur des canaux. Ensuite, un masque sur lequel les motifs sont dessinés est déposé sur cette résine et exposé aux UV. Seules les parties représentant les canaux sont exposées aux UV, ces parties seront réticulées. Par la suite, le moule est développé dans un solvant afin d'éliminer les parties non réticulées. Nous obtenons ainsi, un réseau de canaux en relief sur le wafer. Ce réseau va constituer un moule pour les futurs canaux de PDMS.

Moulage d'une puce microfluidique en PDMS

Le PDMS liquide et son agent réticulant sont mélangés (proportion 10 :1 en volume). Le mélange est versé dans un tube à essai. Ensuite le tube est centrifugé pour éliminer un maximum de gaz du mélange. Le mélange est versé ensuite sur le moule. Des bulles peuvent tout de même se former lors du mélange qui sont éliminées en tirant sous vide dans un dessicateur. Ensuite le tout est placé dans un four à 90°C pendant 30 min. Une fois le PDMS durci, il peut être décollé du moule. Nous obtenons ainsi une réplique des microcanaux en PDMS.

Finition de la puce microfluidique

Les entrées et les sorties sont percées à l'aide d'un poinçon. Pour fermer le réseau, on utilise une lame de verre. Le substrat et la lame sont traités au plasma à oxygène. Ce traitement permet de coller le substrat à la lame de verre pour bien fermer la puce microfluidique et en assurer l'étanchéité.

IV.1.1.1 Injection de formulations EOR dans les canaux microfluidiques en PDMS

Après la fabrication des puces, l'injection des formulations EOR dans les microcanaux peut commencer. Les puces microfluidiques en PDMS présentent l'avantage d'être rapidement fabriquées (une journée) et peu chères. En revanche le PDMS peut interagir avec certains composés chimiques. Une déformation par gonflement du PDMS peut avoir lieu et ainsi détériorer la puce.

Parmi les formulations EOR étudiées dans cette thèse, celles du SDBS et du SDS contiennent un solvant (isobutanol pour le SDBS et n-butanol pour le SDS). Ce dernier pourrait s'adsorber sur le PDMS ou s'évaporer (Le PDMS réticulé reste perméable au solvant), ce qui conduit à une précipitation de la formulation dans les monocanaux [figure 94].

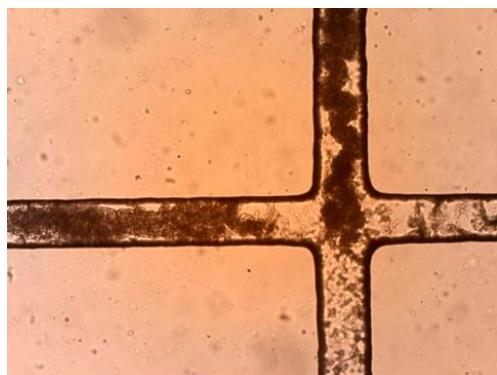


Figure 94 : Dépôt de la formulation SDBS dans un microcanal du micromodèle en PDMS

Ce type de puces ne sera plus utilisé dans la suite des travaux présentés ici.

IV.1.1.2 Injection des formulations EOR dans les puces microfluidiques en verre

Pour s'affranchir des problèmes d'évaporation de solvant et du gonflement du PDMS, nous avons opté pour des puces en verre fabriquées chez *Micronit Technologies*. Plusieurs types de réseaux existent, dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le réseau de pores correspondant à un milieu poreux. Ce dernier est inspiré d'un réseau d'une roche réelle ce qui permettrait de faire le lien directement avec les expériences d'injection de fluides dans les roches réelles. Les caractéristiques des micromodèles utilisés sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau 12 : Spécifications du micromodèle Micronit [80]

Porosité (%)	Perméabilité (D)	Volume de pore (μL)	Hauteur du poreux (μm)
0.57	2.5	1.57	20

IV.1.1.3 Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour les expériences d'injection des formulations dans les puces microfluidiques est représenté sur la figure 95.

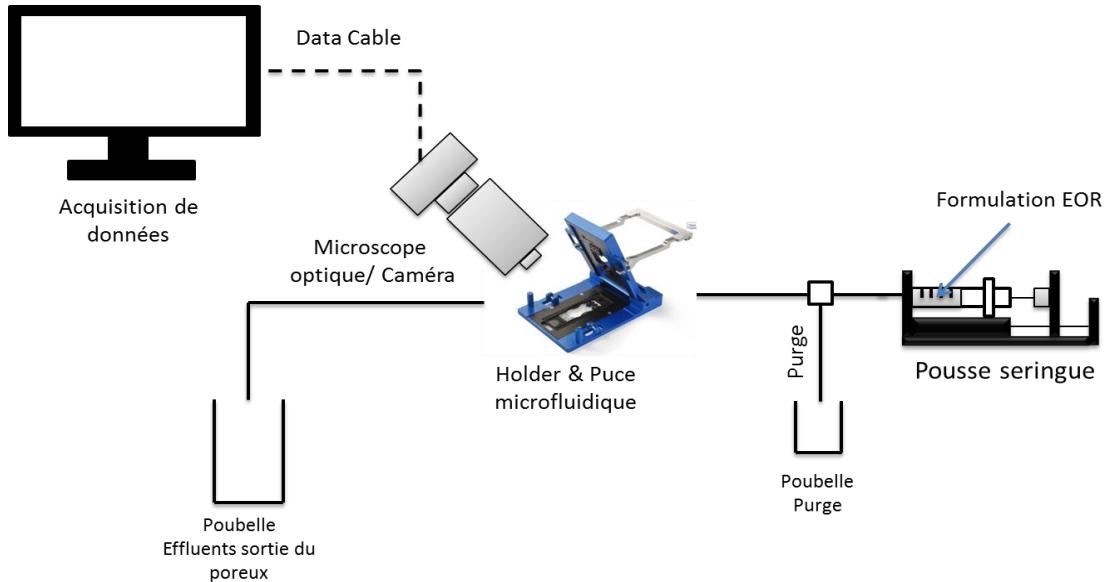


Figure 95 : Montage expérimental pour l'injection des formulations dans le poreux.



Figure 96 : Micromodèle Micronit (Physical Rock Network)

IV.1.1.4 Calcul taux de cisaillement dans les micromodèles

Le taux de cisaillement à l'intérieur du poreux est donné par le rapport entre la vitesse d'injection v et la hauteur de la puce h .

$$\gamma = \frac{v}{h} = \frac{Q}{S * \Phi * h} \quad (22)$$

Q : débit d'injection de la formulation ($\mu\text{l}/\text{min}$), S : surface d'injection, Φ : volume poreux

IV.1.2 Montage Coreflood

Dans ce paragraphe, nous allons décrire le montage expérimental que nous avons utilisé pour l'injection des différents fluides dans le milieu poreux réel.

Le dispositif comporte une pompe de marque Quizix pour l'injection des différentes formulations dans le milieu poreux. Le milieu poreux est constitué d'un échantillon de roche modèle monté dans une cellule et confiné sous une pression à 40 bar. La cellule se trouve dans une étuve permettant la régulation de la température dans le milieu poreux.

Un tube de diamètre 1/16 pouce et longueur de 3 m que nous appellerons dans la suite capillaire est placé à la sortie du milieu poreux afin de mesurer la viscosité des différents fluides après leur passage dans la roche. Les différentes pertes de charge dans le milieu poreux et dans le capillaire sont mesurées à l'aide de capteurs de pression. Les effluents sortant du milieu poreux sont collectés à l'aide d'un collecteur de fraction afin d'être analysés (Dosage du tensioactif/polymère, mesure du volume d'huile/conductivité). Le montage comporte aussi des sondes de température pour contrôler la variation de température de l'étuve, de la roche, et de l'environnement du montage (pompes et capteurs).

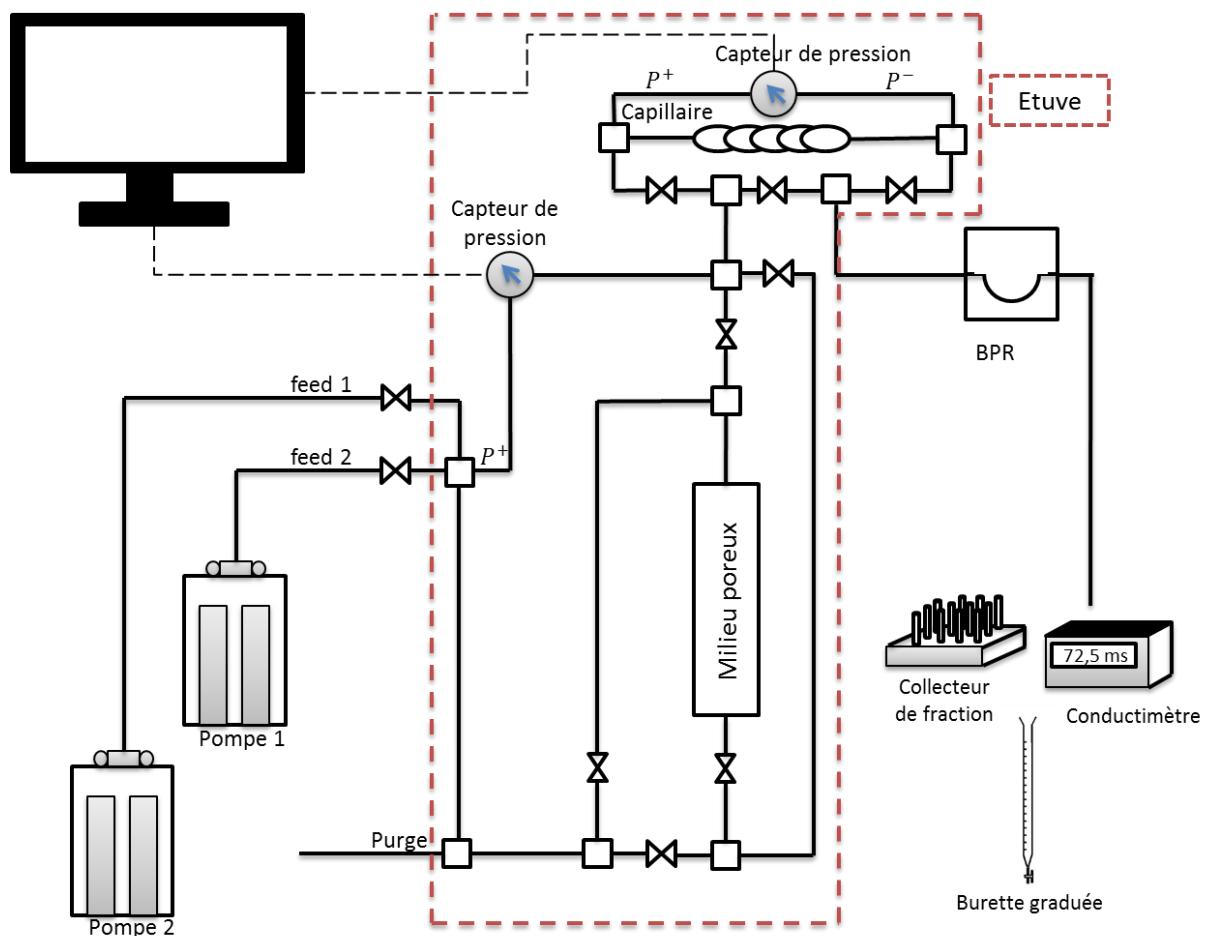


Figure 97 : Schéma d'un montage coreflood pour la circulation des fluides dans le milieu poreux

IV.1.3 Caractérisation des roches

IV.1.3.1 Scanner

La sélection des roches réservoirs pour les expériences EOR se fait généralement sur la base des résultats du scanner et de la RMN de telle sorte que les roches aient les mêmes caractéristiques durant toute l'étude. Dans le cadre de nos expériences, nous allons utiliser des roches modèles : le grès de Bentheimer, le grès de Clashach et le grès de Fontainebleau. Des blocs de roches ont été sélectionnés au début de la thèse afin d'être sûr d'avoir des échantillons de roches échantillonées à côté les uns des autres dans un même bloc et donc avec le moins de variation possible d'un échantillon à l'autre pour les différentes expériences d'injections de fluides.

Le but de ce paragraphe est de caractériser les blocs de roches utilisés. Les trois échantillons de roches ont été passés au scanner afin d'avoir une idée sur l'homogénéité de la roche et le volume porale.

Les images obtenues par le scanner sont représentées sur les figures suivantes :

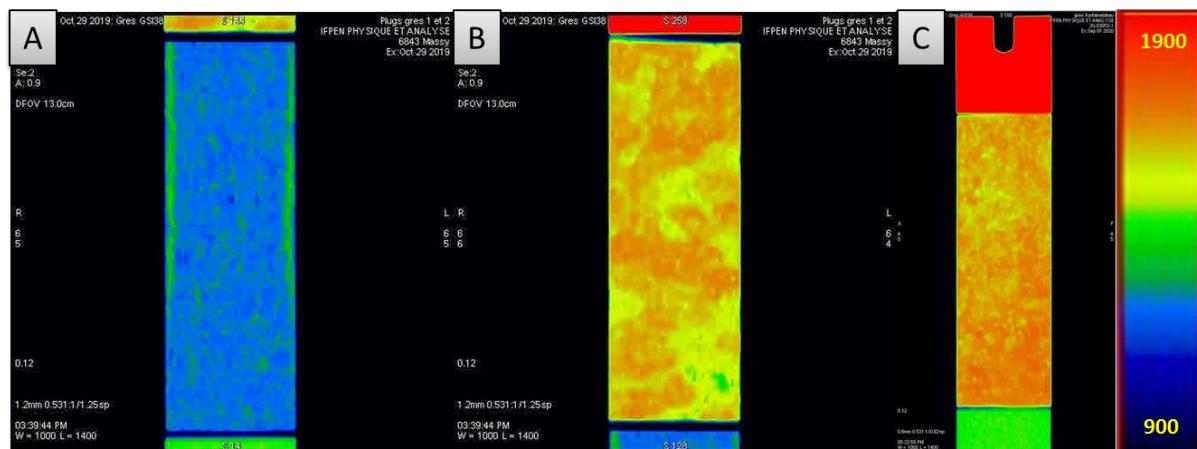


Figure 98 : Images Scanner des échantillons de Bentheimer (A), Clashach (B) et Fontainbleau (C)

La figure 98 représente les images obtenues par scanner pour les échantillons de roche de Bentheimer (A), le Clashach (B) et le Fontainebleau (C). La roche du Bentheimer est la plus homogène des trois blocs étudiés et présente une porosité de 23%. La roche du Clashach (B) est plus hétérogène que la précédente, la porosité de la roche varie entre 10.5% et 12.5%. L'échantillon du Fontainebleau est aussi hétérogène, la porosité de la roche varie entre 8.7% et 11%.

Les couleurs correspondent à l'absorption des rayons X par l'échantillon de roche. Noir : tous les rayons X passent. Rouge : tous les rayons X sont totalement réfléchis.

IV.1.3.2 HPMI

Dans un second temps, nous avons déterminé la taille des seuils de pores de chaque échantillon en utilisant la technique de porosimétrie au mercure HPMI (High Pressure Mercury Injection). L'analyse HPMI est basée sur deux techniques distinctes : la première consiste à déterminer le volume total de l'échantillon, la seconde vise à déterminer le volume de mercure pénétrant dans les pores, ce dernier est mesuré directement en fonction de la pression appliquée.

La porosimétrie au mercure est basée sur la loi capillaire régissant la pénétration d'un liquide non mouillant (le mercure) dans les pores de milieu poreux, cette loi s'exprime par l'équation de Laplace :

$$P_c = \frac{2\sigma\cos\theta}{r} \quad (23)$$

Avec σ la tension interfaciale entre les deux fluides (air et mercure), θ l'angle de contact mercure-roche et r le rayon moyen des gorges accédant aux pores.

Description de la méthode

- On plonge le caillou sec dans un réservoir de mercure. Le mercure, non mouillable, ne rentre pas dans les pores.
- On applique ensuite des paliers de pression. Plus la pression va être élevée, plus le mercure va envahir des pores de plus en plus petits.
- Ces paliers de pression sont faits en deux étapes : une étape basse pression, jusqu'à 2 bar, où la pression est appliquée sur le mercure par un gaz et une étape haute pression où la pression est appliquée sur le mercure par de l'huile. On observe le changement basse/haute pression par un saut sur les données brutes [Figure 99].
- A chaque taille de pore on parle de pression de seuil : c'est la pression nécessaire pour que le mercure puisse passer la gorge du pore.
- On enregistre alors le volume de mercure introduit par palier de pression.
- On peut ensuite relier la pression au diamètre de gorge par la loi de Laplace.
- On obtient alors une courbe de volume injecté en fonction de la taille de gorge.

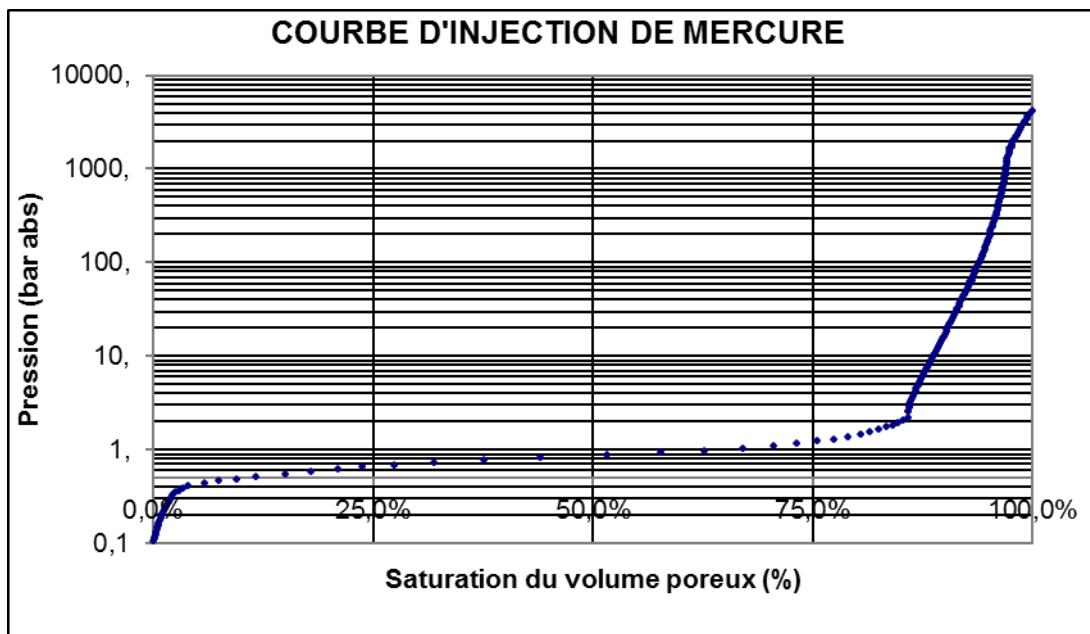


Figure 99 : Saturation du volume poreux en fonction de la pression appliquée sur le mercure.

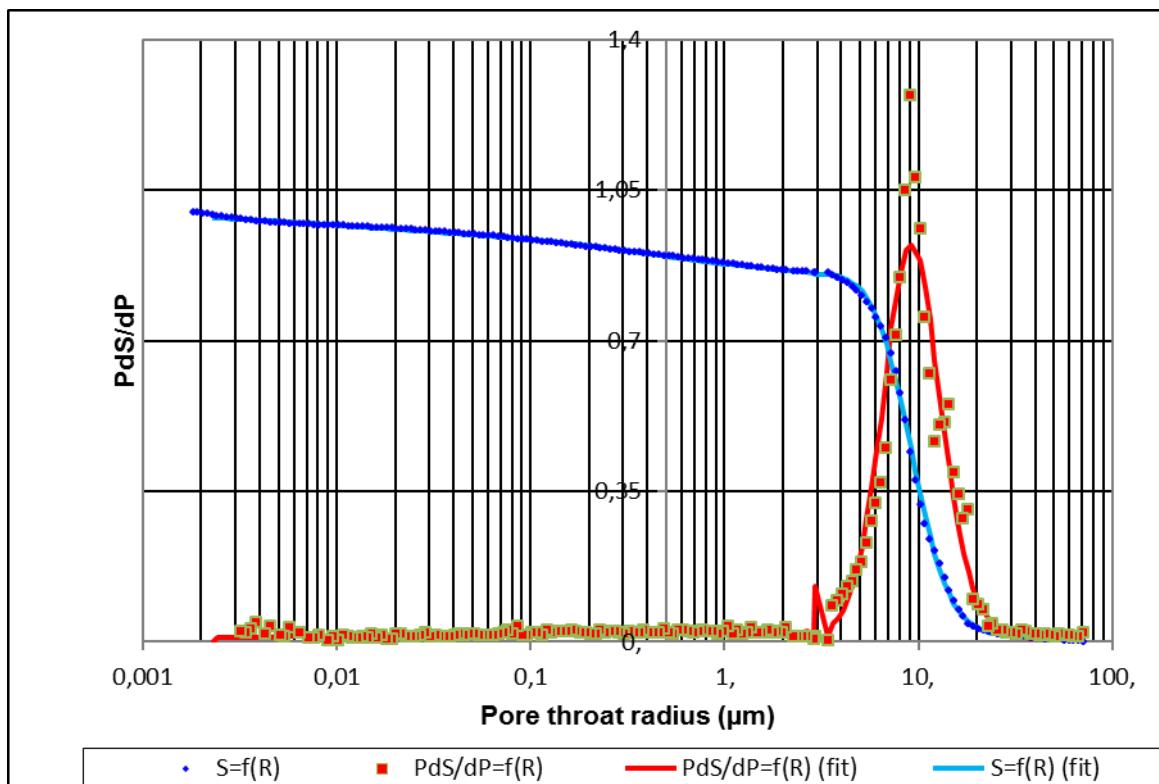


Figure 100 : Distribution de la taille des pores pour l'échantillon de Clashach. La pression du mercure injectée étant augmentée petit à petit, les seuils de pore (r) les plus grands sont remplis en premier.

D'après la figure 100, l'échantillon de Clashach présente une majorité de diamètres de seuils de pore de 18 μm . On a fait la mesure pour l'échantillon de Bentheimer, et nous avons obtenu un diamètre

d'environ 36 µm. Pour le Fontainebleau, le diamètre moyen des pores est de 12 µm. Les courbes de distribution de la taille des pores sont données en annexe 3.

A partir de cette méthode, nous pouvons aussi déterminer la porosité de chaque échantillon. Les résultats sont représentés sur le tableau suivant :

Tableau 13: Comparaison entre les caractéristiques du Clashach, Bentheimer et le Fontainebleau

Echantillon	Bentheimer	Clashach	Fontainebleau
Rayon des pores (µm)	18	9	6
Porosité au mercure (%)	23	11	7

IV.1.3.3 Volume poreux

Le volume poreux est déterminé par l'imbibition de l'eau. La porosité d'un échantillon est donnée par :

$$\phi = \frac{V_p}{V_T} \quad (24)$$

Avec : V_p : Volume des pores ; V_T : volume total

Les caractéristiques géométriques (longueur et diamètre) ainsi que la masse de l'échantillon sont déterminées initialement sur l'échantillon sec. L'échantillon est placé par la suite dans un dessicteur sous vide ($P < 10^{-4}$ Pa). Une fois que le vide est établi, l'échantillon est saturé par la saumure de travail de masse volumique ρ . Le tout est laissé sous un ciel d'argon durant la nuit. Le caillou est pesé par la suite. La différence de masse est la masse de saumure présente dans le volume poreux. Ainsi $V_p = \frac{\Delta m}{\rho}$.

Finalement :

$$\phi = \frac{\Delta m}{\pi R^2 \rho H} \quad (25)$$

Avec : R : Rayon de l'échantillon et H : Longueur de l'échantillon

IV.1.3.4 Mesure Perméabilité de la roche

Un paramètre très important à connaître est la perméabilité du milieu poreux. D'après la loi de Darcy, le débit volumique est proportionnel à la perte de charge et inversement proportionnel à l'épaisseur du milieu poreux.

$$Q_v = \frac{\Omega k}{vH} \Delta P \quad (26)$$

Avec :

Q_v : Débit d'injection (m^3/h), v : Viscosité dynamique du fluide (Pa.s), H : Hauteur du milieu poreux(m), Ω : Section du milieu poreux (m^2), ΔP : Perte de charge à travers le milieu poreux (bar), k :Perméabilité du milieu poreux (Darcy).

Donc pour déterminer la perméabilité, il suffit de varier le débit d'injection et de noter la perte de charge correspondante.

On trace ensuite l'évolution de la perte de charge en fonction du débit et la pente de la droite obtenue permet de calculer la perméabilité du milieu poreux.

$$\Delta P = f \left(\frac{Q_v v z}{\Omega} \right) \quad (27)$$

IV.2 Injection des formulations EOR dans les milieux poreux

IV.2.1 Injection des systèmes de SDS/ SDS+polymère

IV.2.1.1 Injection du système SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%v

Pour rappel, le SDS dans les conditions de WIII étudiées dans cette thèse (46.8 g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5 %v) ne forme pas de vésicules. L'expérience d'injection du SDS dans un milieu poreux sert de référence pour l'injection en milieu poreux d'une solution de tensioactif ne contenant que des micelles en solution.

Pour ce faire, deux échantillons de roches (Bentheimer) ont été utilisées. La formulation est injectée dans les conditions de WIII à une vitesse d'injection proche de 1 pied/ jour.

Les caractéristiques des roches utilisées (dimensions, volume poreux et perméabilités) sont représentées en annexe 1. Dans le tableau 14, nous présentons les taux de cisaillements pour chacune des deux injections calculés par l'équation $\dot{\gamma} = 4v \sqrt{\frac{\phi}{8k}}$. Avec v : vitesse d'injection. ϕ : volume poreux et k : perméabilité.

Tableau 14 : Caractéristiques des roches utilisées pour l'injection de la formulation du SDS

Expérience	Perméabilité (mDarcy)	Taux de cisaillement moyen (s^{-1})
#1	2480	2.03
#2	1290	2.82

IV.2.1.1.1 Injectivité de la formulation SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%v

Pour chaque expérience, nous avons mesuré la perte de charge dans le milieu poreux en fonction du nombre de volumes de pores injectés. Pour comparer l'injectivité de la formulation entre les deux expériences, nous allons comparer le R_m défini par la formule suivante :

$$R_m = \frac{\Delta P_{milieuporeux}}{\Delta P_{saumuredesaturation}} \quad (28)$$

Avec : $\Delta P_{milieuporeux}$: Perte de charge dans le milieu poreux (mbar) lors de l'injection de la formulation.

$\Delta P_{saumuredesaturation}$: Perte de charge dans le milieu poreux (mbar) lors de l'injection de la saumure de saturation (dans ce cas, il s'agit d'une solution de NaCl à 50g/L).

Les mesures de Rm pour chaque expérience au cours de l'injection de la formulation sont représentées sur la figure 101. Le Rm ainsi défini doit être égal au rapport des viscosités considérées au cisaillement dans la roche si la formulation ne bouche pas ou ne s'adsorbe pas.

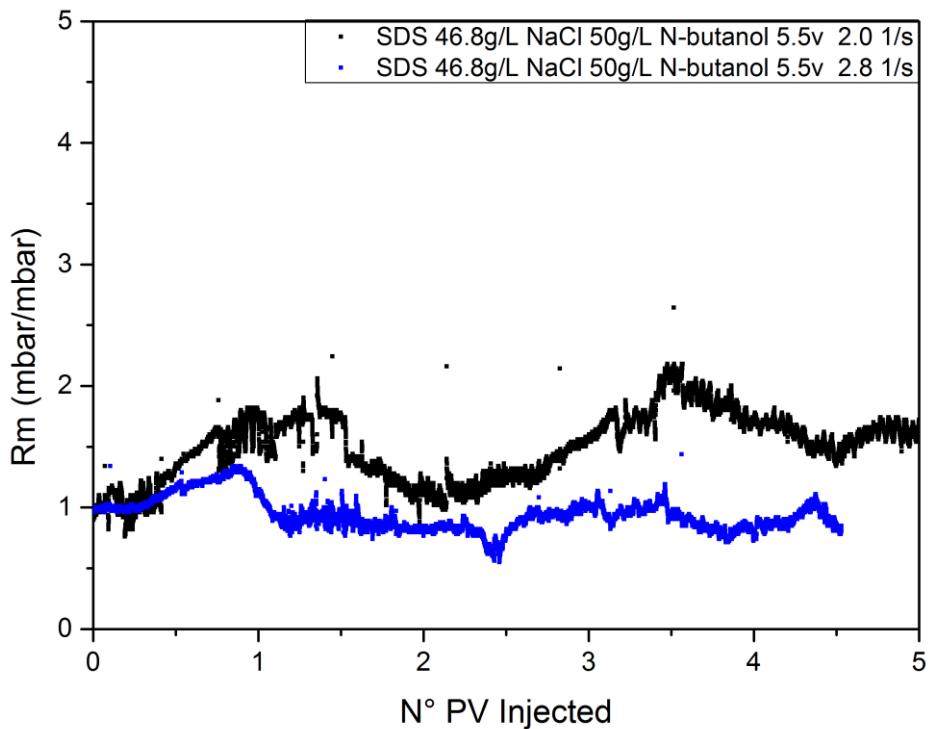


Figure 101 : Perte de charge dans le milieu poreux lors de l'injection de la formulation du SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%V

La figure 101 montre que la perte de charge (R_m) lors de l'injection de la formulation du SDS n'est pas stable, par contre les fluctuations restent très limitées autour de 1. Cela sous-entend que la formulation traverse facilement la roche.

L'injection de la formulation du SDS est suivie d'une injection d'eau de chasse NaCl 50g/L. Les effluents collectés à la sortie du milieu poreux sont dosés à la Hyamine pour déterminer la quantité de SDS retenue à l'intérieur de la roche.

La rétention du tensioactif est déterminée par bilan de matière. Le profil de concentration en SDS dans les effluents à la sortie du milieu poreux pour le coreflood #2 est représenté sur la figure 102.

Tableau 15 : Rétention du SDS dans le milieu poreux

Masse de SDS injectée dans le milieu poreux (mg)	5250
Masse de SDS collectée dans les effluents de la formulation(mg)	3310
Masse de SDS collectée dans les effluents de l'eau de chasse(mg)	1930

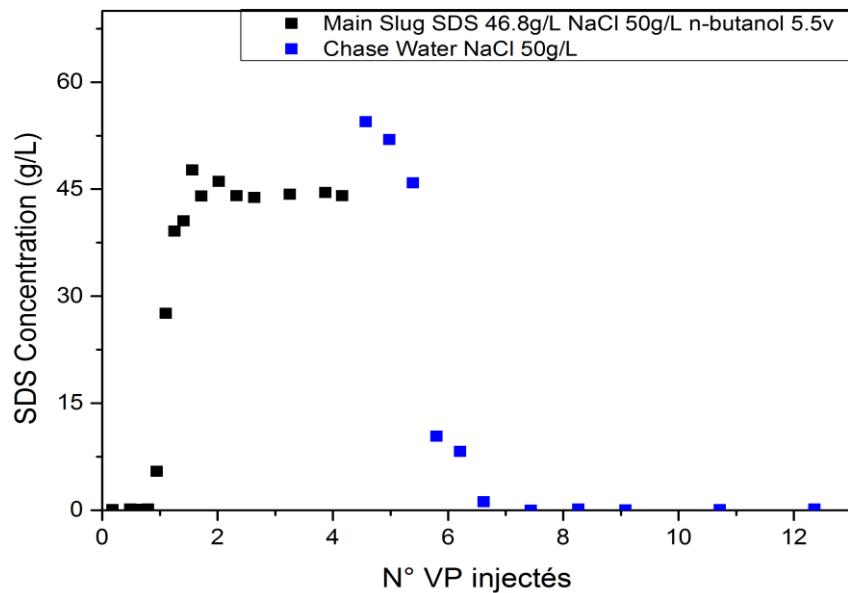


Figure 102 : Concentration du SDS dans les effluents collectés à la sortie du milieu poreux après l'injection de la formulation du SDS.

Le dosage des effluents en sortie du milieu poreux montre qu'une partie de SDS reste retenue dans le milieu poreux lors de l'injection de la formulation. Cependant, la rétention du SDS dans la roche est réversible. En effet, l'injection de l'eau de chasse (même taux de cisaillement) permet de récupérer le SDS retenu.

A noter que la rétention du SDS n'entraîne pas une augmentation de perte de charge.

Dans le tableau 16, nous comparons les deux injections de SDS. La valeur du R_m est comparée au ratio de viscosité de la formulation sur la viscosité de la saumure initialement dans la roche. L'augmentation de la perte de charge dans le cas de ces injections est due à la viscosité de la formulation. Le R_k représente le ratio entre la perméabilité initiale sur la perméabilité finale. Dans le cas des deux injections, la valeur de la perméabilité finale est égale à la perméabilité initiale.

Cela est cohérent avec le fait qu'il n'y a pas de vésicules formées par ce système. La rétention est ici uniquement due aux interactions électrostatiques entre la surface de la roche et les tensioactifs.

Tableau 16 : Comparaison R_m et R_k après l'injection du SDS dans les roches de Bentheimer

N° Coreflood	Taux de cisaillement (s^{-1})	η_f / η_s	R_m moyen à l'équilibre	R_k
#1	2.03	1.43	1.33	1.03
#2	2.82	1.43	0.88	0.97

IV.2.1.2 Injection du système SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%v, HPAM 3230s 2.5g/L

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'injection de la formulation du SDS en présence de polymère. Dans un premier temps, nous allons nous focaliser sur la perte de charge lors de l'injection de la formulation. Par la suite, la rétention du SDS en présence de polymère sera comparée à celle sans polymère.

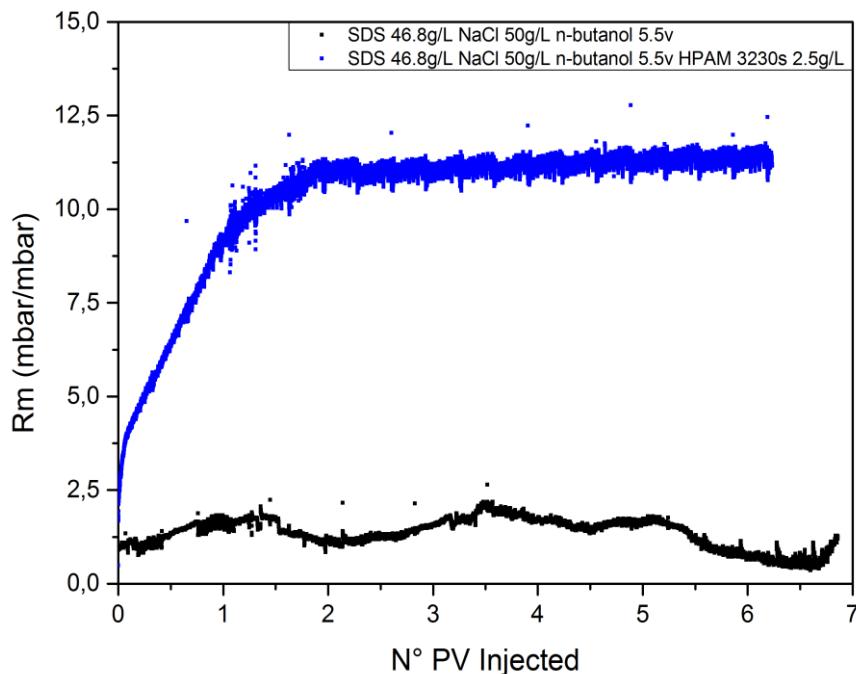


Figure 103 : Perte de charge dans le milieu poreux lors de l'injection de la formulation du SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%V, HPAM 3230s 2.5g/L (points bleus). SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%v (points noirs).

Tableau 17: Comparaison des Rm des formulation SDS et SDS+HPAM 3230s

Formulation	Taux de cisaillement (s^{-1})	η_f / η_s	Rm moyen à l'équilibre	$Rm / \eta_f / \eta_s$
SDS 46.8g/L NaCl 50g/L n-butanol 5.5v	2.03	1.43	1.33	0.93
SDS 46.8g/L NaCl 50g/L n-butanol 5.5%v HPAM 3230s 2.5g/L	2.2	10.57	11.22	1.06

Les valeurs de pertes de charges sont conformes à la loi de Darcy, l'augmentation en viscosité de la solution se traduit par une augmentation de la perte de charge au cours de l'écoulement dans la même proportion.

IV.2.1.3 Effet de l'ajout du polymère en écoulement

L'étude en volume a montré que l'ajout du polymère HPAM 3230s dans la formulation du SDS n'a aucun effet sur le comportement en volume de la formulation, cette dernière reste stable.

Dans ce paragraphe, nous allons regarder l'effet de l'ajout du polymère sur l'écoulement du SDS dans un milieu poreux. Dans un premier temps, nous allons comparer la rétention du SDS dans la roche en présence et en absence de polymère dans la formulation. Ensuite, les profils de concentrations du polymère et du SDS seront comparés afin de regarder si le polymère et le SDS ont des vitesses de propagation différentes à l'intérieur du milieu poreux.

Les valeurs de rétention du SDS dans le milieu poreux ont été mesurées par bilan de matière, les valeurs sont représentées dans le tableau 18.

Tableau 18 : Comparaison de la rétention du SDS sur la roche en absence et en présence de polymère

Formulation	Rétention SDS (mg/g de roche)
SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%v	7.5
SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%v, HPAM 3230s 2.5g/L	9.2

La rétention du SDS en présence du polymère est supérieure à la rétention en absence de polymère. Cependant, cette dernière n'entraîne pas d'augmentation de la perte de charge dans la roche.

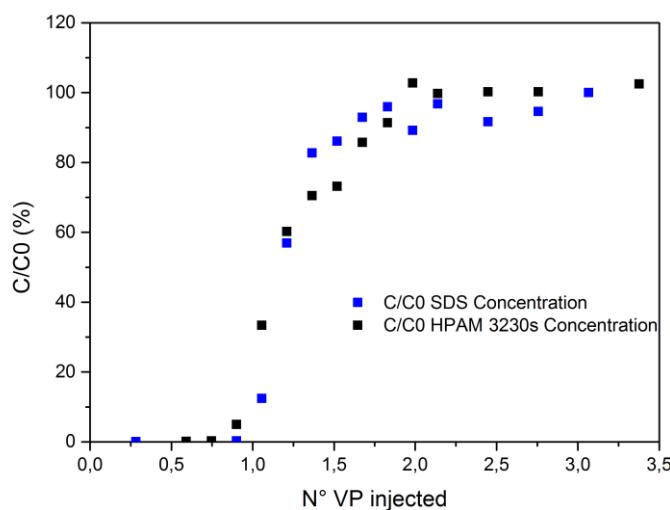


Figure 104 : Comparaison des courbes de percées du SDS et du HPAM 3230s

La Figure 104 montre que le polymère HPAM 3230s et le SDS ont la même vitesse de propagation à l'intérieur du milieu poreux. Cela veut dire qu'il ne se produit pas de séparation entre le polymère et le SDS lors de l'écoulement en milieu poreux. Nous rappelons pour conclure que le SDS ne forme pas de complexe avec le polymère.

IV.2.1.4 Conclusions sur l'injection du SDS/SDS-Polymère

- Le tensioactif SDS ne forme pas de vésicules dans les conditions étudiées (SDS 50g/L, NaCl 46.8g/L n-butanol 5.5%) à température ambiante.
- La formulation du SDS est stable. L'ajout du polymère ne conduit pas à une déstabilisation de la formulation du SDS.
- Il n'y a pas de formation de complexe entre le SDS et le polymère.
- Le SDS est un système modèle ne formant pas de vésicules en présence de sel et de polymère pour des concentrations en NaCl correspondant à la S^* . Ces systèmes (SDS sans et avec polymère) n'entraînent pas d'augmentation de la perte de charge ni de réduction de perméabilité de la roche. La rétention du SDS est réversible.

IV.2.2 Injection des systèmes AOT/ AOT+ Polymère

IV.2.2.1 Injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L

La caractérisation de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L a montré la présence de vésicules de l'ordre de 200 nm dans la formulation. Sous cisaillement, ces vésicules sont cassées donnant des particules de l'ordre de 100nm. L'objectif de cette partie est d'étudier l'injectivité de la formulation AOT 5g/L NaCl 2.8g/L et de déterminer les conditions dans lesquelles la formulation peut s'injecter dans le milieu poreux. La formulation de l'AOT sert de référence pour les systèmes instables formant des vésicules qui conduisent généralement au bouchage du milieu poreux.

IV.2.2.1.1 Injection dans les micromodèles

Afin d'avoir accès à une réponse rapide sur l'injectivité d'une formulation, l'outil microfluidique peut s'avérer très utile. En effet, la microfluidique permet de réduire les temps d'expériences et les volumes de fluides injectés tout en ayant la possibilité d'étudier l'influence du taux de cisaillement sur l'injectivité de la formulation. Pour ce faire, les expériences ont été réalisées sur des milieux poreux modèles en verre décrits auparavant.

IV.2.2.1.1.1 Protocole Expérimental

- Les micromodèles sont saturés avec la saumure NaCl 2.8g/L.
- Saturation du volume mort amont par la formulation en passant par la vanne purge.
- Injection de la formulation dans le poreux à des taux de cisaillement allant de 200 s^{-1} jusqu'à 0.1 s^{-1} . L'injection de la formulation est arrêtée quand les agrégats formés bouchent la puce microfluidique. Le volume injecté pour chaque taux de cisaillement est de 50 VP.
- Injection de l'eau de chasse pour le nettoyage des puces.

IV.2.2.1.1.2 Expériences d'injection de la formulation dans le micromodèle

Les conditions d'injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L pour différents taux de cisaillement sont représentées dans le tableau 19.

Tableau 19 : Conditions expérimentales de l'injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L dans le micromodèle

Taux de cisaillement $\gamma(s^{-1})$	Débit ($\mu\text{l}/\text{min}$)	Temps d'injection (min)	N° VP injectés	Bouchage
130	18	32	366	NON
100	14,4	22	201	NON
90	12	14	107	NON
50	6	10	38	OUI
30	4,08	30	77	OUI
3	0,48	10	3	OUI

L'injection de la formulation dans le micromodèle montre que pour les taux de cisaillement élevés, la formulation n'est pas retenue dans le poreux contrairement aux faibles taux de cisaillements où la formulation est retenue dans les pores et finit par boucher le milieu poreux.

Des photos ont été prises au cours de l'écoulement afin d'observer l'écoulement de la formulation et le bouchage des pores [Figure 105].

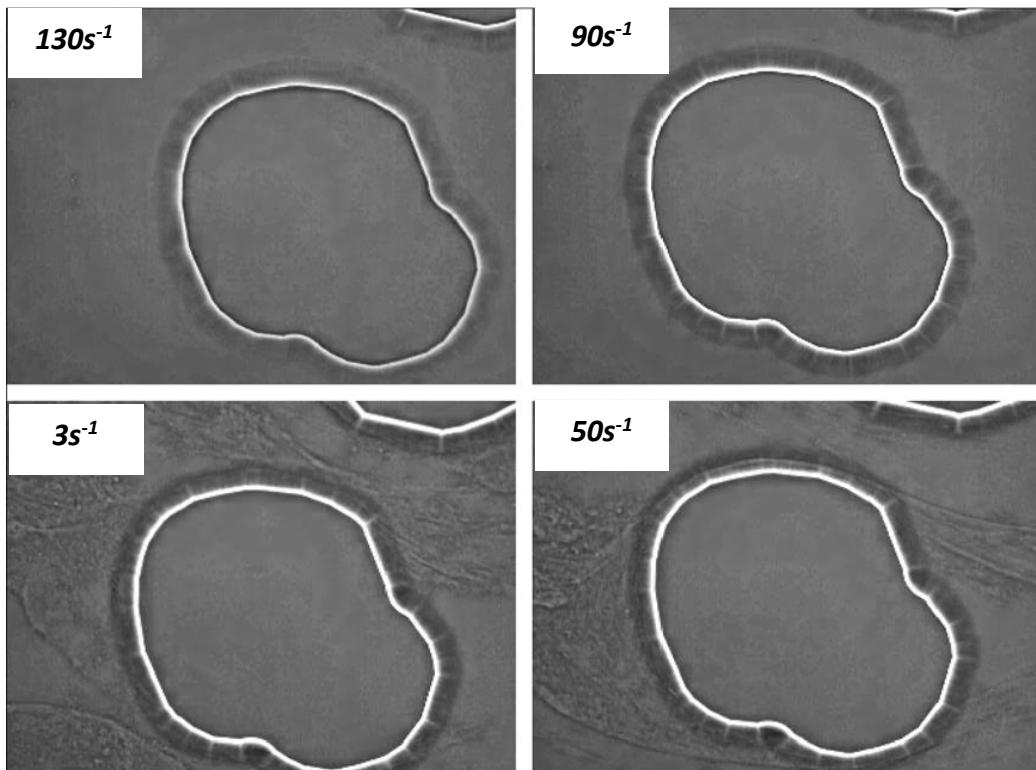


Figure 105 : Injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L dans le micromodèle à différents taux de cisaillement. Pour des taux de cisaillement supérieurs à 90s^{-1} , la formulation ne bouche pas la roche tandis qu'aux taux de cisaillement en dessous de 90s^{-1} , la formulation conduit à un bouchage du milieu poreux

La partie sur l'image délimitée par le trait blanc représente la partie solide et la zone autour représente la zone de circulation de fluides (pores). Pour les taux de cisaillements de 130s^{-1} et 90s^{-1} , il n'y a pas d'objets retenus dans le volume poreux contrairement aux taux de cisaillement de 50s^{-1} et 3s^{-1} , où des objets sont retenus dans les canaux. Ces objets s'accumulent jusqu'au bouchage complet du milieu poreux.

L'injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L dans le micromodèle à différents taux de cisaillement montre que pour que cette formulation puisse être injectée dans une roche, il est nécessaire d'avoir des taux de cisaillement élevés.

Le bouchage est en lien avec les études rhéologiques précédentes qui montrent la formation d'agrégats due à un phénomène de rhéoépaississement à bas taux de cisaillement. Le fait que le cisaillement détruisse ces agrégats explique les débouchages observés à haut taux de cisaillement. Nous notons ici que les agrégats formés ont des tailles comparables avec la distance entre pore ($30\mu\text{m}$).

IV.2.2.1.2 Injection de la formulation dans les milieux poreux réels (Coreflood)

L'injection de la formulation dans le micromodèle montre que la formulation s'injecte aux taux de cisaillement élevés tandis que pour les faibles taux de cisaillement, la formulation conduit à un bouchage du poreux. En se basant sur ces résultats, nous avons choisi différentes roches modèles ayant des perméabilités différentes pour l'injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L.

L'objectif est d'étudier l'impact au cours de l'écoulement en milieu poreux réel de la formulation de l'AOT. Nous allons mesurer les pertes de charges ainsi que la rétention de l'AOT dans le milieu poreux pour chaque type de roche.

Les caractéristiques des roches utilisées (dimensions, volume poreux et perméabilités) sont représentées en annexe 1. Dans le tableau 20, nous présentons les taux de cisaillement pour chacune des expériences de coreflood.

Tableau 20 : Caractéristiques des échantillons de roche utilisées pour l'injection de la formulation de l'AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L.

Expérience	Type de grés	Perméabilité (mDarcy)	Taux de cisaillement moyen (s^{-1})
#1	Bentheimer	2544	2.0
#2	Bentheimer	1033	3.2
#3	Clashach	103	14.2
#4	Fontainebleau	49	50.3
#5	Fontainebleau	56	141.1

IV.2.2.1.2.1 Injectivité de la formulation AOT

Pour chaque injection, nous avons mesuré la perte de charge dans le milieu poreux en fonction du volume de formulation injecté. Pour pouvoir comparer l'injectivité de la formulation en fonction de la roche, nous allons comparer les R_m de chaque injection. Les courbes de R_m obtenues pour les cinq injections sont représentées sur la figure 106.

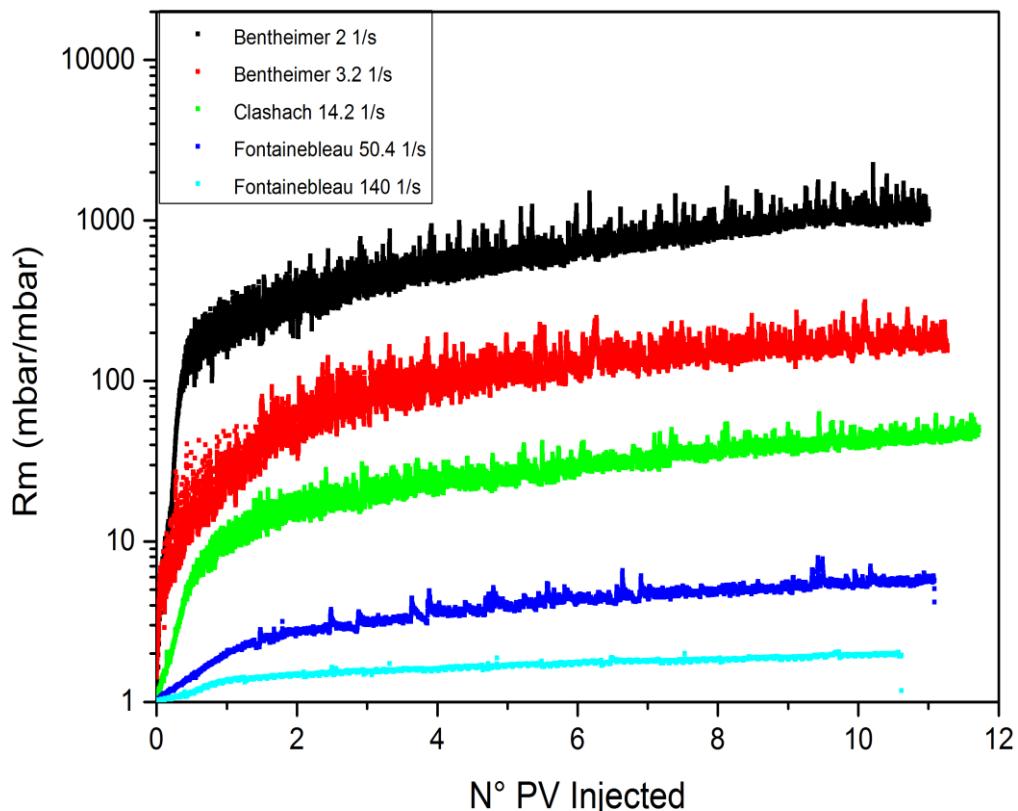


Figure 106 : Comparaison des R_m obtenus lors de l'injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L dans les différentes roches

Sur la figure 106 sont présentées les courbes de variation de R_m en fonction du volume de formulation injecté pour différents taux de cisaillement (différentes roches). La valeur du R_m est d'autant plus grande que le taux de cisaillement est faible i.e La perte de charge dans les roches à faibles perméabilités est beaucoup moins importante que celle mesurée dans les roches ayant des perméabilités élevées. Ces R_m sont très différents des rapports de viscosité entre la phase d'AOT et la saumure pris aux taux de cisaillement caractéristiques de la roche et du débit.

Il faut noter ici un point fondamental, les courbes de R_m n'arrivent pas à un état stationnaire. Dans tous les cas on peut s'attendre à un bouchage pour des temps très longs.

Nous avons mesuré la perméabilité finale par injection de saumure de la roche après l'injection de la formulation et nous l'avons comparée à la perméabilité avant l'injection de la formulation. Les résultats sont dans le tableau 21.

Tableau 21 : Comparaison R_k en fonction de la roche et du taux de cisaillement

# Coreflood	Perméabilité initiale	Perméabilité finale	R _k
1	2544	91	27.9
2	1030	409	2.5
3	103	-	-
4	49	38	1.3
5	56	49	1.1

Les valeurs de R_k qui est le rapport entre la perméabilité initiale et la perméabilité finale de la roche montrent que la réduction de perméabilité est d'autant plus importante que la perméabilité initiale dans la roche est élevée.

IV.2.2.1.2 Analyse des effluents

L'augmentation de la perte de charge dans un rapport différent du rapport des viscosités dans le milieu poreux ainsi que la réduction de la perméabilité après balayage à l'eau de chasse signifie qu'une partie de la formulation injectée reste retenue dans la roche. Les effluents collectés à la sortie du milieu poreux sont dosés à la Hyamine pour déterminer la quantité d'AOT retenue à l'intérieur de la roche. Les différentes courbes de percée sont représentées sur la figure 107.

La rétention de l'AOT (mg/g de roche) pour chaque expérience est mesurée et les valeurs sont représentées dans le tableau 22.

Tableau 22 : Rétention de l'AOT à l'intérieur du milieu poreux pour différents taux de cisaillement

# Coreflood	Taux de cisaillement moyen (s ⁻¹)	Rétention (mg/g)
1	2.0	5.04
2	3.2	3.00
3	14.2	1.38
4	50.3	0.60
5	141.1	0.46

La rétention de l'AOT dans le milieu poreux est d'autant plus grande que le taux de cisaillement est faible.

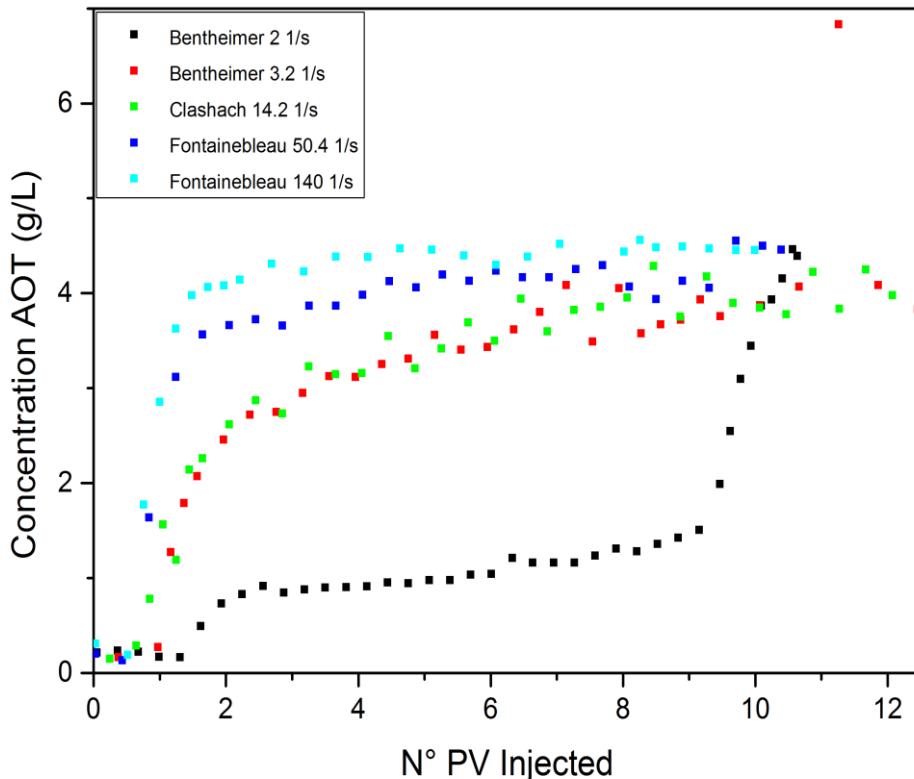


Figure 107 : Concentration en AOT dans les effluents collectés à la sortie du milieu poreux pour chaque expérience en fonction du N° PV de formulation injectées.

Deux remarques ressortent de la courbe 107 :

- La concentration initiale en AOT (5g/L) n'est pas atteinte dans les effluents récupérés à la sortie du milieu poreux. Ce qui signifie qu'une partie de l'AOT continue à être retenue dans la roche après l'injection de 10 PV de formulation indépendamment du taux de cisaillement.
- La concentration finale atteinte dans les effluents après 10 PV d'injection est d'autant plus grande que le taux de cisaillement est élevé.

Ces remarques sont en accord avec les mesures de rétention présentées dans le tableau 22. La rétention de l'AOT est d'autant plus importante que le taux de cisaillement est faible.

L'image finale qui ressort de l'étude de l'AOT est la suivante :

Le système de vésicules est instable sous cisaillement et forme un gel. Cette instabilité apparaît dans une grande gamme de cisaillement (0 et 80s^{-1}) et elle est d'autant plus marquée à bas taux de cisaillement.

Ces agrégats résistent au cisaillement. L'apparition de bouchons à bas taux de cisaillement ou dans des roches de forte perméabilité s'explique par le fait que la formulation est cisaillée dans la zone où le système est instable. Lorsqu'un gel apparaît, la taille caractéristique est plus grande que la taille des pores. Ainsi, le système bouche la roche.

A plus faible perméabilité, la réduction de perméabilité est plus faible mais dérive dans le temps. Il se pourrait que le système bouche aussi à terme. La différence de cinétique et les meilleurs résultats en termes d'injectivité viennent du fait que le gel ne se forme pas ou est détruit à haut taux de cisaillement comme montré par la rhéologie.

Toutefois il existe dans ces roches des régions où les pores sont plus gros localement et où les écoulements sont plus lents à des cisaillements plus faibles où le gel peut se former ce qui explique la dérive vue dans les roches de faible perméabilité.

Une étude sur des temps très longs et sur des corefloods plus longs est nécessaire pour comprendre si les roches de faible perméabilité boucheront ou pas, ou si le système arrive à se stabiliser. Toutefois de façon certaine la quantité de surfactant retenue dans le poreux est rédhibitoire pour une exploitation simple. Nous montrerons plus loin une façon de résoudre ce problème.

IV.2.2.2 Injection AOT+ Polymère

IV.2.2.2.1 Injection des formulation AOT/ HPAM dans les micromodèles

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'injection des formulations AOT-NaCl-polymère. Nous avons regardé l'injectivité des formulations AOT 5g/L NaCl 2.8 g/L en présence du polymère HPAM à différentes concentrations pour différentes longueurs de chaîne du polymère à savoir le 3230s ($M_w=5.8$ millions Da) et le 3630s ($M_w=18$ millions Da).

Pour chaque formulation, nous avons déterminé le taux de cisaillement à partir duquel l'écoulement de la formulation conduit à un bouchage dans le micromodèle. L'objectif est de déterminer l'influence de la concentration du polymère ainsi que la longueur de la chaîne sur le bouchage.

Le même protocole expérimental que celui décrit pour l'injection de l'AOT a été utilisé pour les injections des formulations AOT-polymère : saturation du micromodèle avec une solution de NaCl à 2.8g/L, injection d'environ 50PV de formulation pour chaque taux de cisaillement et enfin injection d'eau de chasse pour le nettoyage du micromodèle.

Dans le tableau suivant, nous présentons les conditions expérimentales de l'injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L et HPAM 3230s 1g/L.

Tableau 23 : Conditions expérimentales d'injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 40g/L, HPAM 3230s 1g/L dans le micromodèle.

Taux de cisaillement (s^{-1})	Débit d'injection ($\mu\text{L}/\text{min}$)	N° PV injectés	Bouchage
200	27.63	60	NON
150	20.52	52	NON
100	13.68	52	NON
75	10.26	52	OUI
50	6.84	78	OUI

Les figures 108 et 109 représentent les photos prises au cours de l'écoulement de la formulation AOT 5g/L, NaCl 40g/L, HPAM 3230s 1g/L pour différents taux de cisaillement.

La figure 108 montre le bouchage du pore à partir d'un taux de cisaillement de 75 s^{-1} . En diminuant un peu plus le taux de cisaillement à 50 s^{-1} , le pore est complètement bouché.

Dans la figure 109, nous comparons le micromodèle avant et après l'injection de la formulation AOT-polymère. La totalité du micromodèle est bouchée à partir de 50 s^{-1} .

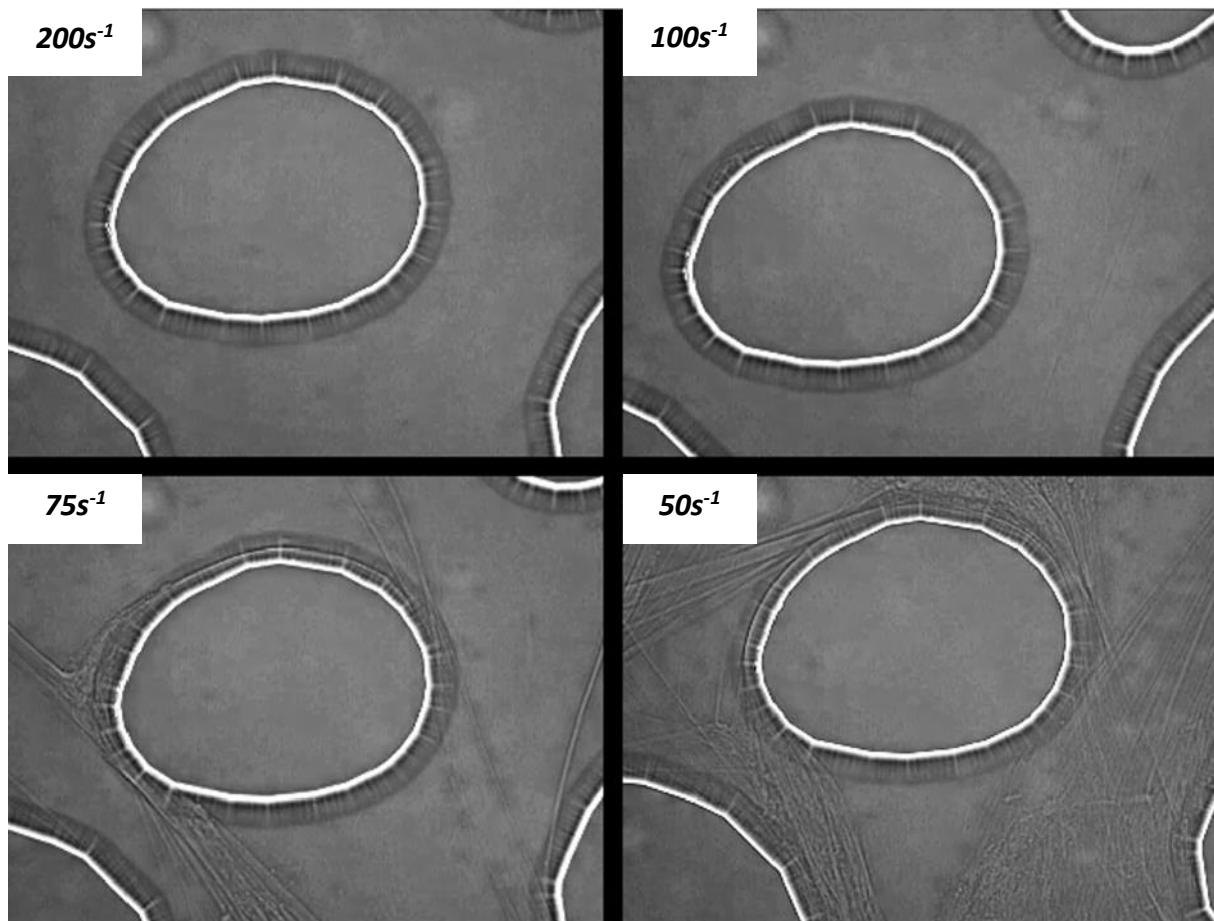


Figure 108 : Injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L HPAM 3230s 1g/L dans le micromodèle à différents taux de cisaillement. Pour des taux de cisaillement supérieurs à 75s^{-1} , la formulation ne bouche pas la roche. Tandis qu'aux taux de cisaillements en dessous de 75s^{-1} , la formulation conduit à un bouchage du milieu poreux

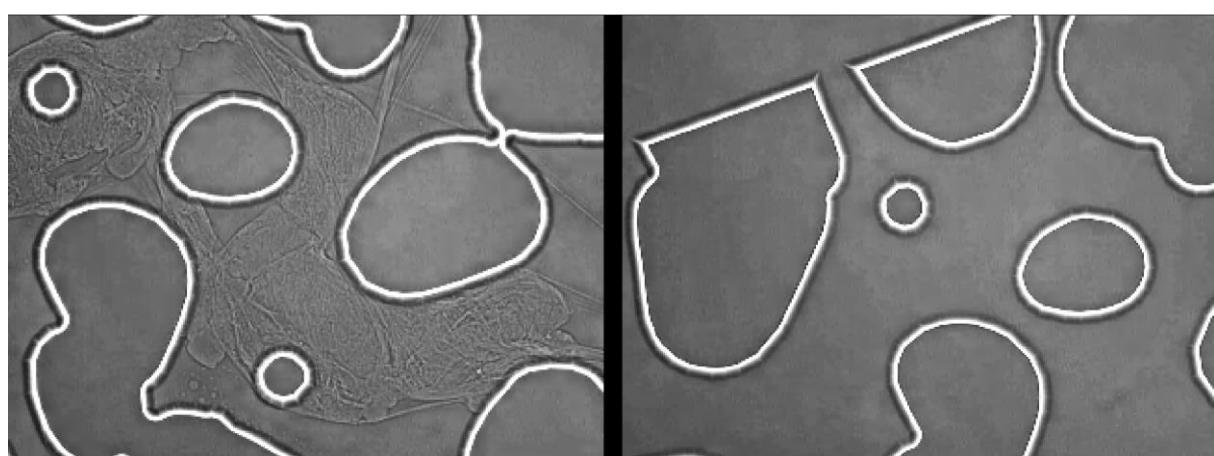


Figure 109 : Injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L HPAM 3230s 1g/L. L'image à droite correspond à une image du micromodèle avant l'injection de la formulation. L'image à gauche correspond à une image du micromodèle après injection de la formulation à un taux de cisaillement de 50 s^{-1}

Ainsi, pour la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L et HPAM 3230s 1g/L, le taux de cisaillement à partir duquel on a des dépôts dans le micromodèle est de 75 s^{-1} . De la même manière, nous avons déterminé le taux de cisaillement à partir duquel le micromodèle est bouché en fonction de la concentration en polymère et de la longueur de la chaîne du polymère.

La figure 110 représente le taux de cisaillement de bouchage en fonction de la concentration en HPAM pour deux longueurs de chaîne du polymère (6 millions et 18 millions Da).

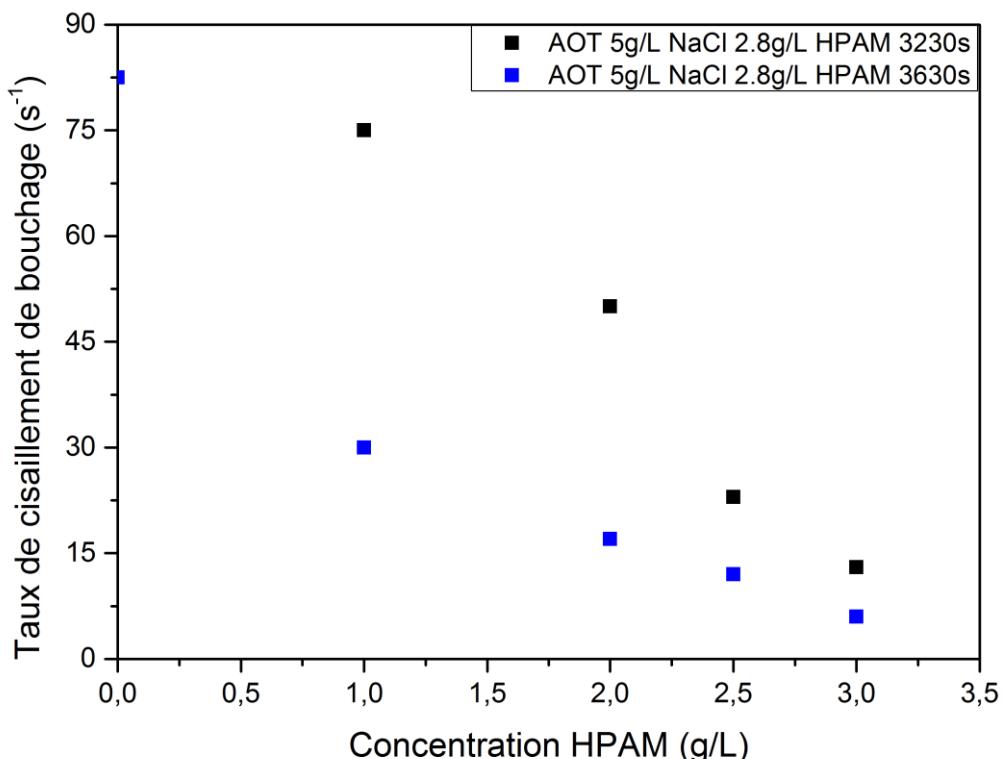


Figure 110 : Taux de cisaillement de bouchage en fonction de la concentration en polymère pour les systèmes AOT-HPAM 3230s et AOT-HPAM 3630s

La figure 110 montre que plus la concentration en polymère est élevée, plus le taux de cisaillement de bouchage diminue. Et plus la longueur de la chaîne du polymère est grande, plus le taux de cisaillement de bouchage est faible. Ainsi, pour avoir une meilleure injectivité de la formulation AOT en présence de polymère, il faut soit augmenter la concentration massique en polymère soit utiliser des polymères avec une plus grande longueur de chaîne.

IV.2.2.2.2 Injection des formulations AOT/HPAM dans les milieux poreux réels

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'injection des formulations AOT en présence de polymère dans les milieux poreux réels. Dans un premier temps, nous allons regarder l'influence de l'ajout du polymère sur la perte de charge dans le milieu poreux et la comparer avec la perte de charge obtenue lors de l'injection de l'AOT seul. Ensuite, nous allons regarder l'effet de l'ajout du polymère sur la rétention finale de l'AOT.

En se basant sur les résultats obtenus lors de l'injection des formulations AOT / polymère dans le micromodèle, deux formulations ont été sélectionnées AOT + HPAM 3230s et AOT + HPAM 3630s. L'objectif est de vérifier l'amélioration de l'injectivité de l'AOT en présence de polymère et notamment l'influence de la longueur de chaîne de polymère.

Pour ce faire, deux échantillons de roches (Bentheimer) ayant les mêmes perméabilités ont été utilisées. Les formulations sont injectées dans les conditions de WIII à une vitesse d'injection proche de 1 pied/ jour.

Les caractéristiques des roches utilisées (dimensions, volume poreux et perméabilités) sont représentées annexe 1. Dans le tableau 24, nous présentons les taux de cisaillement pour chacune des deux injections.

Tableau 24 : Caractéristiques des roches utilisées pour l'injection des formulations AOT+ HPAM

Expérience	Perméabilité (mDarcy)	Taux de cisaillement moyen (s^{-1})
#1	1778	2.4
#2	2105	2.2

Les courbes de R_m obtenues pour les quatre injections sont représentées sur la figure 111.

La figure 111 montre que la perte de charge augmente lors de l'injection des formulations AOT-polymère. À l'inverse de ce qui se passe en absence de polymère, les pertes de charge se stabilisent, il est dans ce cas-là impossible de parler de bouchage total.

Les formulations AOT-polymère n'ayant pas les mêmes viscosités, on ne peut pas comparer les R_m directement. Ainsi pour comparer l'injectivité des deux formulations, nous allons comparer le R_m divisé sur le ratio de viscosité entre la formulation / saumure de saturation. Les R_m divisés par le rapport des viscosités sont différents de 1 mais restent inférieurs à 10.

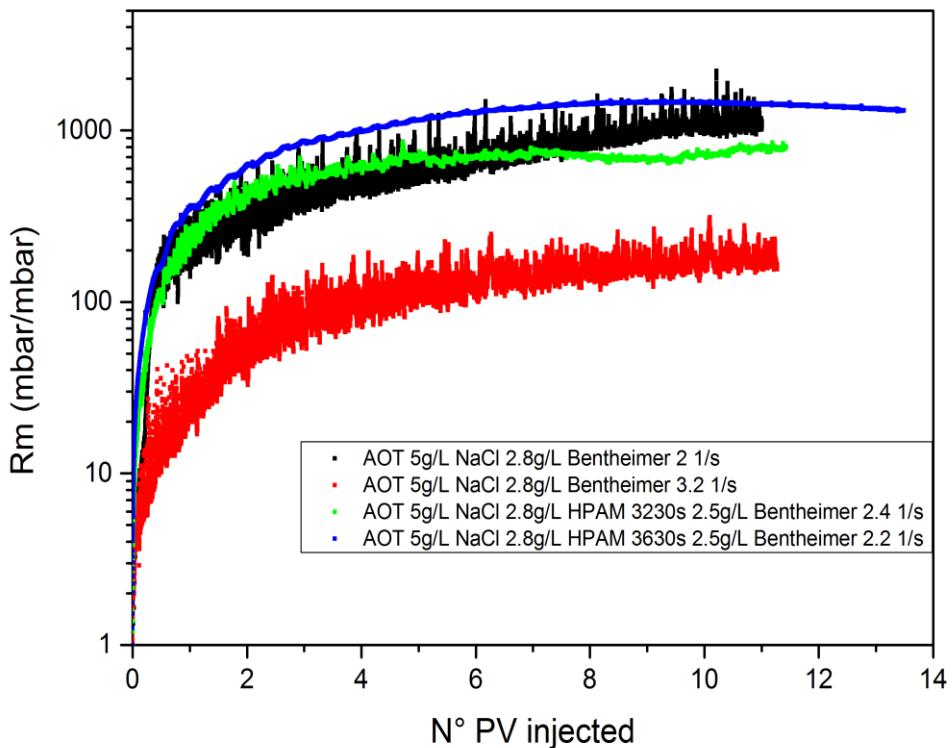


Figure 111: Courbes de R_m pour les formulations AOT et AOT+ HPAM en fonction du volume de formulation injectés dans les roches de Bentheimer

Tableau 25 : Comparaison du R_m pour les différentes expériences d'injection de l'AOT et de l'AOT+ HPAM

Formulation	Taux de cisaillement (s^{-1})	η_f / η_s	R_m moyen à l'équilibre	$R_m / \eta_f / \eta_s$
AOT 5g/L NaCl 2.8g/L	2	1.2	1123	935
AOT 5g/L NaCl 2.8g/L	3.2	1.2	174	145
AOT 5g/L NaCl 2.8g/L HPAM 3230s 2.5g/L	2.4	84	785	9.3
AOT 5g/L NaCl 2.8g/L HPAM 3630s 2.5g/L	2.2	237	1354	5.7

Les résultats du tableau montrent que l'ajout du polymère dans la formulation de l'AOT permet une meilleure injectivité de la formulation. L'injectivité de la formulation AOT dépend de la longueur de la chaîne du polymère, plus la longueur de chaîne est grande, meilleure est l'injectivité. Ces résultats sont en accord avec les résultats des injections en micromodèle.

IV.2.2.2.3 Influence du polymère sur la rétention de l'AOT dans le milieu poreux.

Dans ce paragraphe, nous allons mesurer la rétention des produits chimiques dans le milieu poreux. Nous allons nous intéresser en particulier à l'influence de l'ajout du polymère dans les formulations AOT sur la rétention de ce dernier dans le milieu poreux.

Dans les figures 112 et 113, nous présentons les profils des concentrations du polymère et de l'AOT en fonction du volume de la formulation injecté pour les systèmes AOT- HPAM 3230s et AOT- HPAM 3630s.

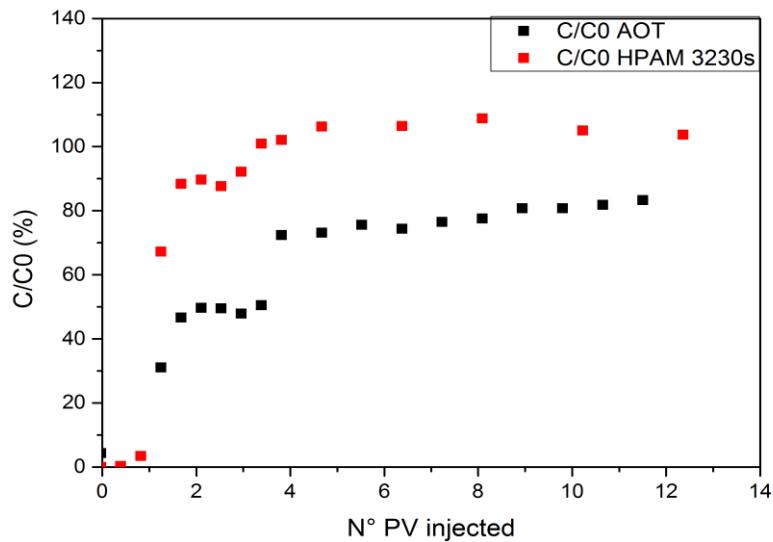


Figure 112 : Comparaison des courbes de percées de l'AOT et du HPAM 3230s

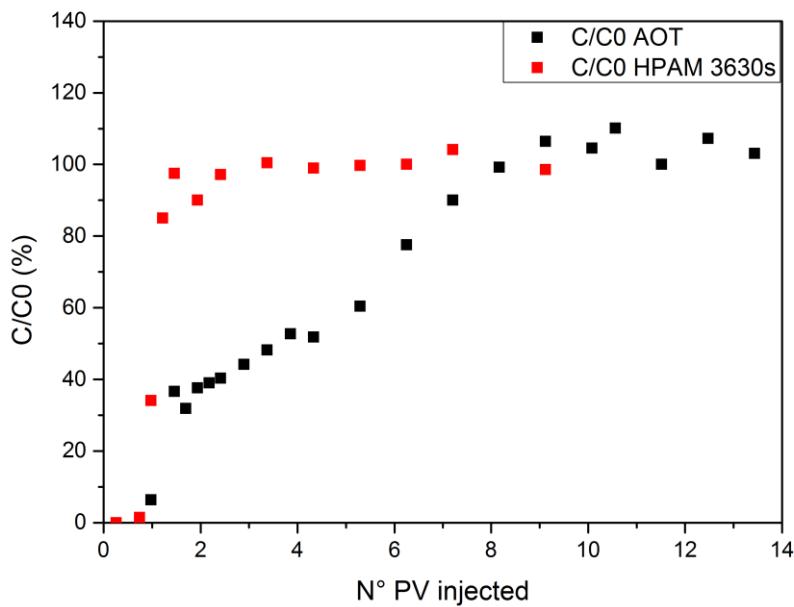


Figure 113 : Comparaison des courbes de percées de l'AOT et du HPAM 3630s

Les figures 112 et 113 montrent que l'AOT et le polymère s'écoulent séparément à l'intérieur du milieu poreux. Le polymère n'est pas retenu dans le milieu poreux tandis que l'AOT l'est. Nous remarquons aussi que lors de l'injection de la formulation AOT-HPAM 3630s, la concentration initiale en AOT est atteinte dans les effluents à la sortie du milieu poreux après 10 PV injectés tandis que pour la formulation AOT-HPAM 3230s, la concentration initiale n'est pas encore atteinte après 12 PV injectés.

Dans le tableau 26, nous comparons la rétention de l'AOT sans et avec polymère pour différents taux de cisaillement.

Tableau 26 : Comparaison de la rétention de l'AOT pour les différentes expériences d'injection de l'AOT dans le Bentheimer

# Coreflood	Formulation	Taux de cisaillement moyen (s^{-1})	Concentration finale AOT (g/L)	Rétention (mg/g)
1	AOT 5g/L NaCl 2.8g/L	2.0	3.9	5.04
2	AOT 5g/L NaCl 2.8g/L	3.2	4.3	3.00
3	AOT 5g/L NaCl 2.8g/L HPAM 3230s 2.5g/L	2.4	4.3	2.3
4	AOT 5g/L NaCl 2.8g/L HPAM 3630s 2.5g/L	2.2	5	2.1

L'image qui ressort des injections d'AOT dans les milieux poreux est la suivante

L'injection de l'AOT seul conduit à un bouchage dans les roches pour des taux de cisaillement de l'ordre de 2 s^{-1} . Il ne ressort que 80 % de l'AOT injecté et ceci de façon constante entre 4 et 10 PV. Ceci permet de penser qu'un blocage total de l'écoulement pourrait se mettre en place.

A l'inverse en présence de polymère, un bouchage partiel est atteint mais saturé. Au bout de 10 PV tout l'AOT ressort du poreux pour le HPAM 3630s. Rappelons l'explication physico-chimique du mécanisme. En présence de polymères, les vésicules ne s'agrègent pas sous cisaillement ce qui ne génère pas le gel qui bouche dans les expériences sans polymère. Le système est simplement floqué par le polymère.

IV.2.2.2.4 Débouchage du milieu poreux après l'injection de l'AOT par l'injection de l'eau de chasse

Les expériences précédentes montrent que l'injection de l'AOT finit par boucher le poreux. Dans cette partie, nous proposons deux méthodes permettant de déboucher un milieu poreux ayant subi préalablement un traitement à l'AOT.

Dans un premier temps, des expériences en micromodèle qui consistent à injecter de l'eau de chasse ($\text{NaCl } 2.8\text{g/L}$) afin de déboucher le poreux ont été réalisées. Le but de ces expériences est de déterminer le taux de cisaillement nécessaire pour casser les agrégats de l'AOT formés lors de l'injection de la formulation.

Dans la figure 114, nous présentons les photos prises lors de l'injection de l'eau de chasse pour différents taux de cisaillement. Les expériences de microfluidique montrent qu'il faut monter à des taux de cisaillement très élevés afin de casser les agrégats formés par l'AOT. Pour rappel, la formation de ces agrégats se fait à partir d'un taux de cisaillement inférieure à 90 s^{-1} . Pour les casser et pour déboucher le milieu poreux il faut atteindre des taux de cisaillement de l'ordre de 140 s^{-1} .

Ces expériences sont possibles dans les micromodèles, cependant, dans les roches réelles, il serait impossible de monter jusqu'à ces taux de cisaillement sans dépasser la pression admissible sur les pompes. A titre d'exemple, le taux de cisaillement dans les roches de Bentheimer à des vitesses d'injection de 1 pied/ jour est de l'ordre de 2 s^{-1} ce qui correspond à des débits de l'ordre de 5mL/h dans le cadre des roches de 10 cm. Un taux de cisaillement de 140 s^{-1} correspond à un débit de l'ordre de 350 mL/h.

Ainsi, l'injection de l'eau de chasse à des taux de cisaillement élevés ne peut pas être appliquée sur le procédé. De ce fait, une deuxième solution consiste à injecter un bouchon de polymère HPAM après l'injection de l'AOT.

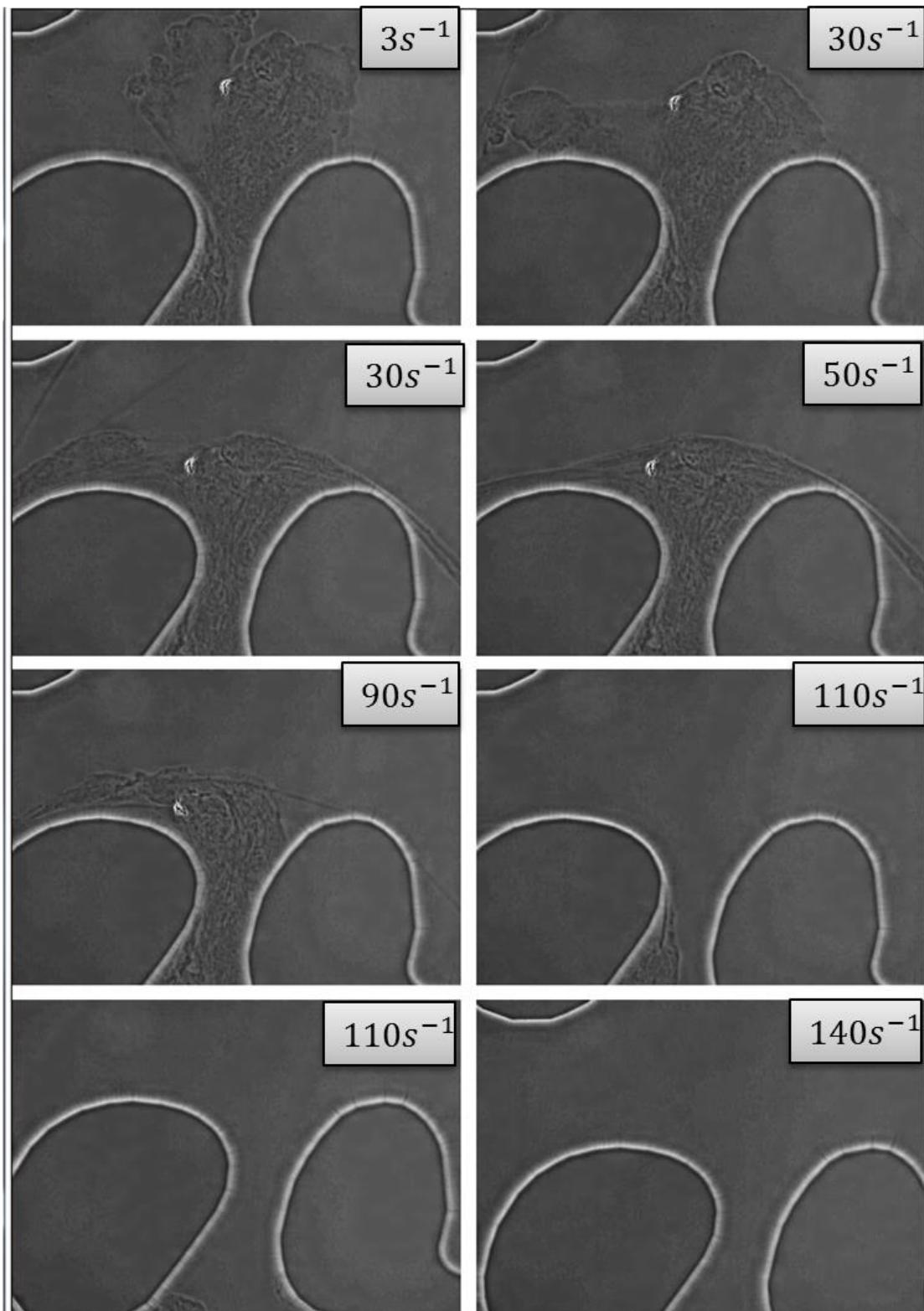


Figure 114 : Expériences d'injection de l'eau de chasse dans le micromodèle pour différents taux de cisaillement dans le but de déboucher le poreux préalablement traité par l'AOT.

IV.2.2.2.5 Débouchage du milieu poreux après l'injection de l'AOT par l'injection d'un bouchon de HPAM

Dans cette partie, nous allons proposer une autre stratégie d'injection qui permet de déboucher les milieux poreux après l'injection des formulations qui déposent. Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que l'injection de l'eau de chasse ne serait efficace que si les taux de cisaillement sont très élevés ce qui n'est pas possible d'un point de vue procédé.

Cette stratégie d'injection consiste à injecter un front de polymère après l'injection de l'AOT. Pour ce faire, deux polymères avec différentes longueurs de chaîne ont été utilisés : HPAM 3630s et HPAM 3230s.

Dans la figure suivante, nous présentons la concentration de l'AOT dans les effluents collectés à la sortie du milieu poreux pour les expériences d'injection de l'AOT suivie d'une eau de chasse (points noirs), d'une solution HPAM 3230s (points verts) et d'une solution HPAM 3630s (points rouges).

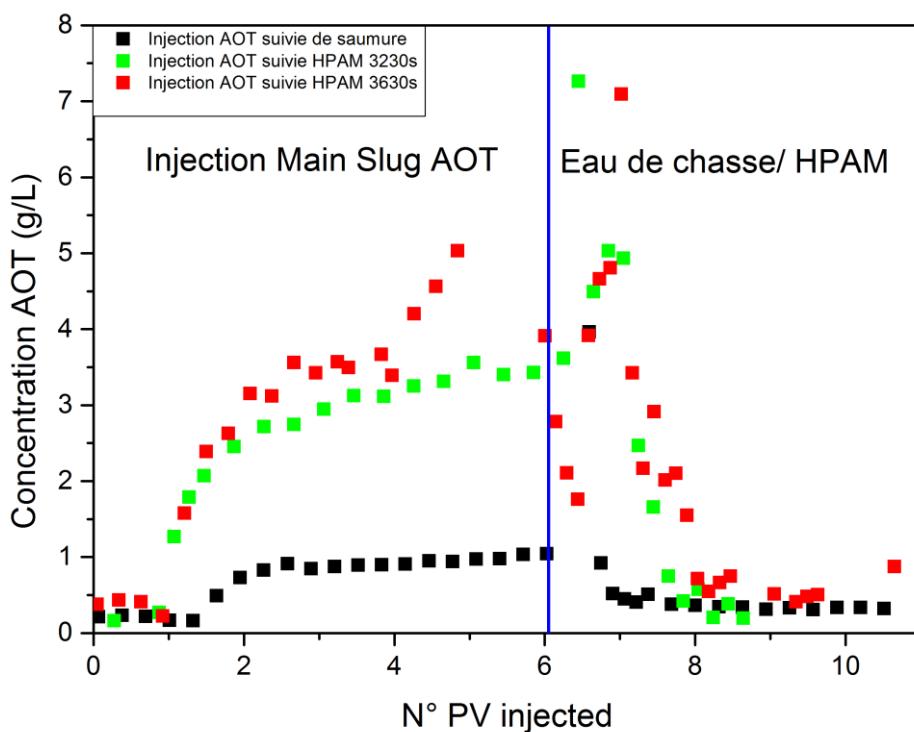


Figure 115 : Comparaison entre les concentrations en AOT dans les effluents collectés lors de l'injection de l'eau de chasse et des solutions de HPAM. La différence entre les courbes de percée de l'AOT lors de l'injection de la formulation est due à l'utilisation de trois roches différentes (différents du taux de cisaillement dans la roche). Trois roches de Bentheimer ont été utilisées pour ces expériences. Pour la courbe noire ($\dot{\gamma} = 2\text{s}^{-1}$). Pour la courbe verte ($\dot{\gamma} = 3.2\text{s}^{-1}$) et pour la courbe rouge ($\dot{\gamma} = 2.4\text{s}^{-1}$)

La figure 115 montre que la concentration de l'AOT dans les effluents collectés lors de l'injection de chasse est inférieure à la concentration en AOT dans les effluents collectés lors de l'injection des solutions de HPAM. Il est important de préciser que les solutions (eau de chasse et HPAM) sont injectées au même taux de cisaillement que l'AOT.

Nous avons estimé les quantités d'AOT retenues dans la roche à la fin de chaque expérience, les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 27 : Comparaison de la quantité de l'AOT retenue dans le milieu poreux après l'injection de l'eau de chasse et des HPAM

Séquence d'injection	Taux de cisaillement (s^{-1})	Quantité de l'AOT retenue dans la roche en fin d'essai (mg/g)
AOT 5g/L suivi de NaCl	2	2.7
AOT 5g/L suivi HPAM 3230s	3.2	1.1
AOT 5g/L suivi HPAM 3630s	2.4	0.4

Les résultats du tableau montrent clairement que l'injection d'une solution de HPAM est plus efficace qu'une eau de chasse (NaCl 2.8g/L) pour le débouchage du poreux après l'injection de l'AOT. La quantité retenue d'AOT est d'autant plus faible que la longueur de chaîne du polymère est grande.

IV.2.3 Injection des systèmes SDBS/ SDBS-HPAM

IV.2.3.1 Injection de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol

6%v

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à l'injection de la formulation du SDBS dans un milieu poreux. Cette formulation sert de référence pour les formulations réelles injectées sur champs.

La caractérisation en volume réalisée dans le chapitre III a montré que le SDBS forme des vésicules dont la taille varie de 100 nm jusqu'à 2 µm. Malgré la présence de telles vésicules, la formulation est stable. L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'injectivité de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v pour différents taux de cisaillement.

Dans un premier temps, la formulation du SDBS a été injectée dans le micromodèle. Ensuite, elle sera injectée dans les échantillons de roches réelles afin de déterminer les pertes de charge et la rétention du SDBS.

IV.2.3.1.1 Injection de la formulation dans le micromodèle

IV.2.3.1.1.1 Protocole Expérimental

- Les micromodèles sont saturés avec la saumure NaCl 40g/L.
- Saturation du volume mort amont par la formulation en passant par la vanne purge.
- Injection de la formulation dans le poreux à des taux de cisaillement allant de 100 s^{-1} jusqu'à 0.1 s^{-1}
¹. Le volume injecté pour chaque taux de cisaillement est de 50 PV.
- Injection de l'eau de chasse pour le nettoyage des puces.

IV.2.3.1.1.2 Expériences d'injection de la formulation dans le micromodèle

Les conditions d'injection de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v pour différents taux de cisaillement sont représentées dans le tableau 28.

Tableau 28 : conditions expérimentales d'injection de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%

Taux de cisaillement γ (s^{-1})	Débit ($\mu\text{l}/\text{min}$)	Temps d'injection (min)	N° VP injectés	Bouchage
100	13,68	6	52	Non
50	6,84	11	48	Non
17	2,32	40	59	Non
9	1,23	61	48	Non
3	0,41	148	39	Non
1	0,13	141	12	Non
0.1	0,013	820	7	Non

Les expériences d'injection de la formulation du SDBS dans le micromodèle montrent que contrairement à l'AOT, la formulation du SDBS ne bouche pas le milieu poreux même pour les faibles taux de cisaillement.

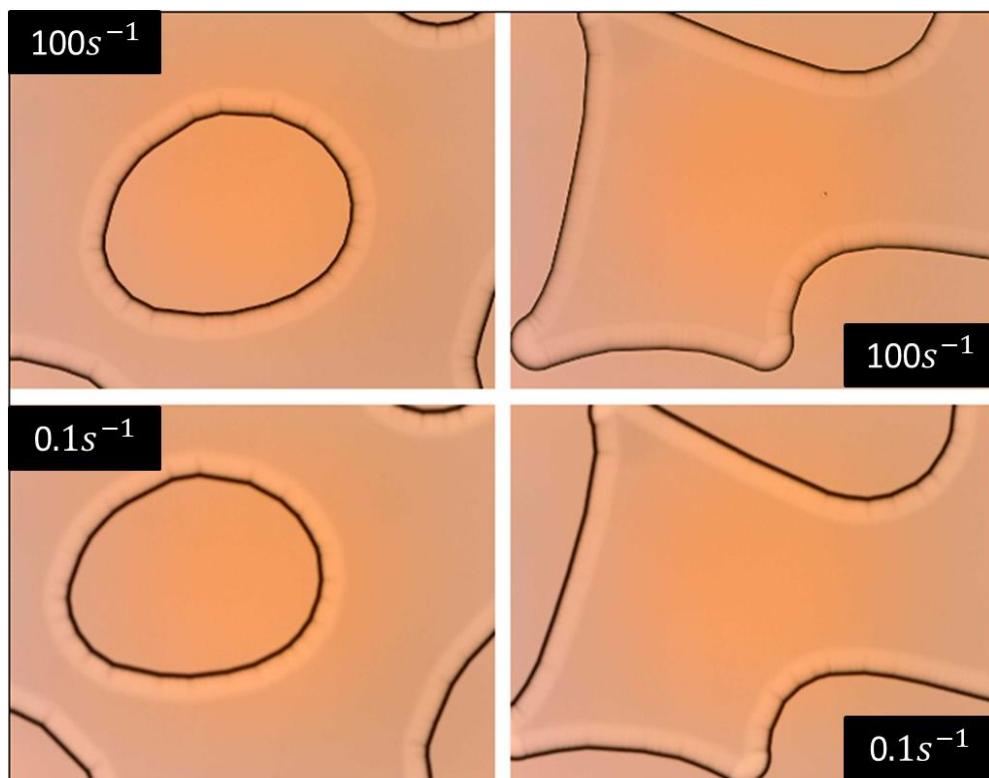


Figure 116 : Injection de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%v pour différents taux de cisaillement (100 et 0.1 s^{-1}). Les images présentent deux types de pores : les images de droite montrent des pores isolés tandis que les pores à gauche montrent des pores connectés avec l'entrée du micromodèle. Les images montrent qu'il n'y a pas de dépôt au cours de l'injection de la formulation.

IV.2.3.1.2 Injection de la formulation dans les milieux poreux réels (Coreflood)

Les expériences microfluidiques montrent que la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%v ne bouche pas le milieu poreux pour tous les taux de cisaillement testés. En se basant sur ces résultats, deux roches de différentes perméabilités ont été sélectionnées pour les injections de la formulation dans les milieux poreux réels. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'injectivité de la formulation en fonction du taux de cisaillement. Ensuite, la rétention du SDBS sera mesuré par dosage des effluents à la sortie du milieu poreux.

Les caractéristiques des roches utilisées (dimensions, volume poreux et perméabilités) sont représentées en annexe 1. Dans le tableau 29, nous présentons les taux de cisaillement pour chacune des expériences de coreflood pour un débit d'injection proche de 1 pied/jour.

Tableau 29 : Caractéristiques des roches utilisées pour l'injection de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V.

Expérience	Perméabilité (mDarcy)	Taux de cisaillement moyen (s^{-1})
#1	2066	2.3
#2	92	16.4

Pour chaque injection, nous avons mesuré la perte de charge dans le milieu en fonction du volume de formulation injecté. Les courbes de R_m obtenues pour les deux injections sont représentées sur la figure 117.

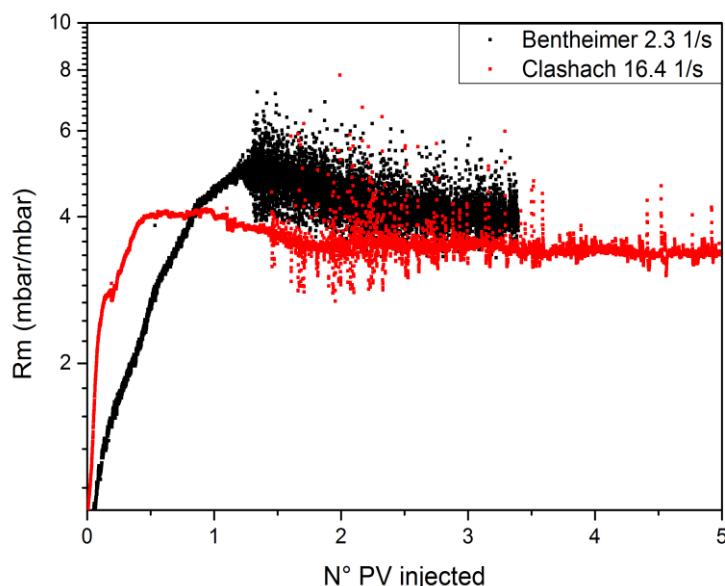


Figure 117 : Comparaison des R_m obtenus lors de l'injection de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v dans les différentes roches.

La courbe 117 donne la valeur du Rm en fonction du volume de formulation injecté dans les deux échantillons de roche. La perte de charge dans la roche est similaire pour les deux expériences.

Dans le tableau 30, nous comparons les valeurs des Rm divisés par le ratio de viscosité de la formulation/ saumure au taux de cisaillement dans la roche.

Tableau 30 : Comparaison des valeurs de Rm pour l'injection du SDBS dans les roches de Bentheimer et de Clashach

Coreflood	Taux de cisaillement (s^{-1})	η_f/η_s	Rm moyen à l'équilibre	$Rm/\eta_f/\eta_s$
#1	2.3	3.56	4.02	1.12
#2	16.4	2.98	3.32	1.11

La Figure 117 montre une légère augmentation de la perte de charge lors de l'injection de la formulation du SDBS au début de l'injection pour se stabiliser ensuite à environ 1.5 VP injectés. Les courbes sont très bruitées, contrairement à celles obtenues lors de l'injection du SDS et de l'AOT. Cela serait dû probablement à la circulation des grosses vésicules dans la roche, en effet, ces dernières s'accrocheraient et se détacherait du milieu poreux.

Nous avons dosé les effluents à la sortie du milieu poreux pour le coreflood n°1 dans le but de mesurer la rétention du SDBS sur la roche. Les courbes de dosages sont représentées sur les figures suivantes :

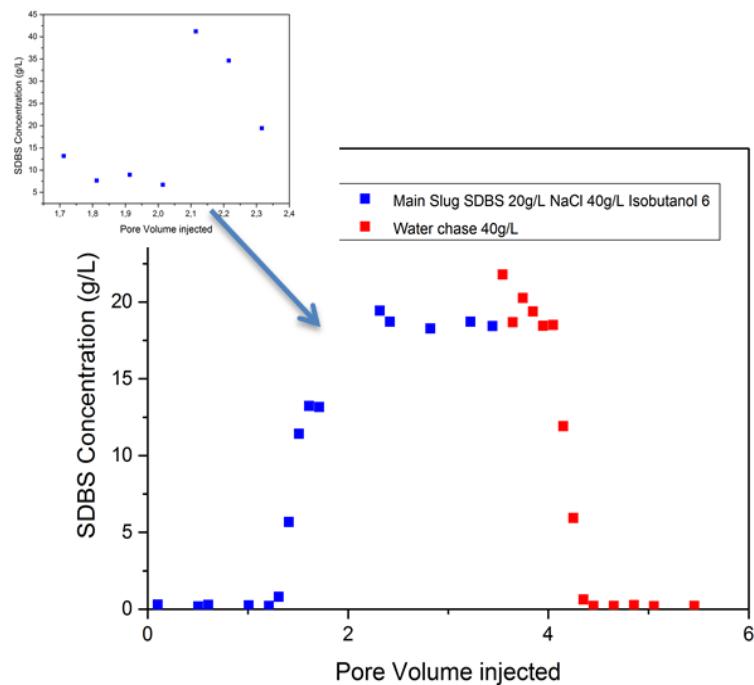


Figure 118 : Concentration en SDBS dans les effluents collectés à la sortie du milieu poreux. Zoom pour VP= [1,7 ; 2,4]

Le dosage des effluents montre qu'une partie du SDBS reste retenue dans la roche [Tableau 31], ce qui explique l'augmentation de la perte de charge. Du fait de la taille des plus grosses vésicules du SDBS (dont la taille est de l'ordre du micron), ces dernières peuvent se piéger dans certaines zones du milieu poreux. Une information très importante qu'on peut tirer de ce graphe est le fait qu'à l'équilibre [zoom entre 1,8 VP et 2,2 VP injectés], les vésicules du SDBS s'accrochent et se décrochent du milieu poreux d'une façon continue (la concentration varie entre 5g/L et 42g/L).

Tableau 31 : Calcul des quantités de SDBS retenues dans la roche

	Masse (mg)	Masse (%)
Masse de SDBS injectée dans la roche (mg)	4000	100 %
Masse de SDBS récupérée dans les effluents lors de l'injection de la formulation	3175	80%
Masse de SDBS récupérée dans les effluents lors de l'eau de chasse	200	5%

L'injection de la formulation du SDBS dans le milieu poreux entraîne une légère augmentation de la perte de charge. Les vésicules du SDBS peuvent être retenues et puis se détacher du milieu poreux. Cependant, la rétention de certaines de ces vésicules est irréversible d'où une réduction de perméabilité de l'ordre de 1.5 pour l'expérience d'injection dans le Bentheimer ($k_{wi}=2066\text{mD}$; $k_{wf}=1321\text{mD}$).

IV.2.3.2 Injection formulations SDBS-polymère agitées

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'injection des formulations SDBS-polymère. Nous allons regarder en particulier l'influence de la longueur de la chaîne du polymère sur l'écoulement du SDBS dans un milieu poreux. Dans un premier temps, nous allons étudier l'injection des solutions de polymères seuls. La rétention du polymère et la perte de charge dans le milieu poreux seront mesurées. Ensuite, nous allons nous focaliser sur l'injection des mélanges SDBS-polymère sous agitation, l'objectif de cette partie est de regarder l'injectivité des formulations instables. Les valeurs de rétention des produits chimiques ainsi que les pertes de charge dans le milieu poreux seront comparées à celles mesurées lors de l'injection des produits seuls. A la fin de ce partie, nous allons comparer l'injection des formulations sous agitation avec les formulation démixées.

IV.2.3.2.1 Injection dans les milieux poreux réels

IV.2.3.2.1.1 Injection des solutions de polymères

Nous allons regarder l'influence de la longueur de la chaîne du polymère sur la perte de charge dans le milieu poreux. Pour ce faire, nous avons utilisé des échantillons de Bentheimer dont les caractéristiques sont en annexe 1. Dans le tableau 32, nous présentons les taux de cisaillement pour chacune des expériences de coreflood pour un débit d'injection proche de 1 pied/jour.

Tableau 32 : caractéristiques des roches utilisées pour l'injection des solutions de HPAM dans le Bentheimer

Formulation	Perméabilité (mDarcy)	Taux de cisaillement moyen (s^{-1})
NaCl 40g/L HPAM 3130s 2.5g/L	1566	2.6
NaCl 40g/L HPAM 3230s 2.5g/L	1676	2.4
NaCl 40g/L HPAM 3430s 2.5g/L	1437	2.7
NaCl 40g/L HPAM 3630s 2.5g/L	1751	2.4
NaCl 40g/L HPAM 5115VHM 2.0 g/L	1886	2.4

IV.2.3.2.1.1.1 Dégradation mécanique des polymères

Certains polymères HPAM sous cisaillement peuvent perdre leur efficacité, en effet, les chaînes de polymères qui sont longues peuvent être cassées. Ainsi, à l'aide d'un capillaire nous avons mesuré la perte de charge lors de l'écoulement de la solution de polymère avant son injection dans le milieu poreux. Cette valeur est comparée à la perte de charge dans le capillaire après son passage dans le milieu poreux. Dans le tableau 33, nous comparons les valeurs de la perte de charge avant et après passage du polymère dans le milieu poreux.

Tableau 33 : Comparaison perte de charge dans le capillaire pour l'injection des polymères HPAM avant et après passage dans le milieu poreux.

Formulation	ΔP avant le passage dans le milieu poreux (mbar)	ΔP après le passage dans le milieu poreux (mbar)	Perte de viscosité (%)
NaCl 40g/L HPAM 3130s 2.5g/L	207(21.8°C)	210(21.7°C)	-
NaCl 40g/L HPAM 3230s 2.5g/L	278(21.9°C)	280(21.9°C)	-
NaCl 40g/L HPAM 3430s 2.5g/L	367(22.2°C)	380(22°C)	-
NaCl 40g/L HPAM 3630s 2.5g/L	430(21.8°C)	418(21.8°C)	2.7
NaCl 40g/L HPAM 5115VHM 2.0 g/L	329(22.0°C)	304(21.9°C)	7.5

Hormis pour le polymère 5115VHM où on observe une perte de viscosité de l'ordre de 7%, les autres polymères HPAM ne sont pas dégradés ou très peu après leur passage dans le milieu poreux.

IV.2.3.2.1.1.2 Injectivité des solutions de polymères

Les courbes de R_m obtenues pour les cinq injections sont représentées sur la figure 119.

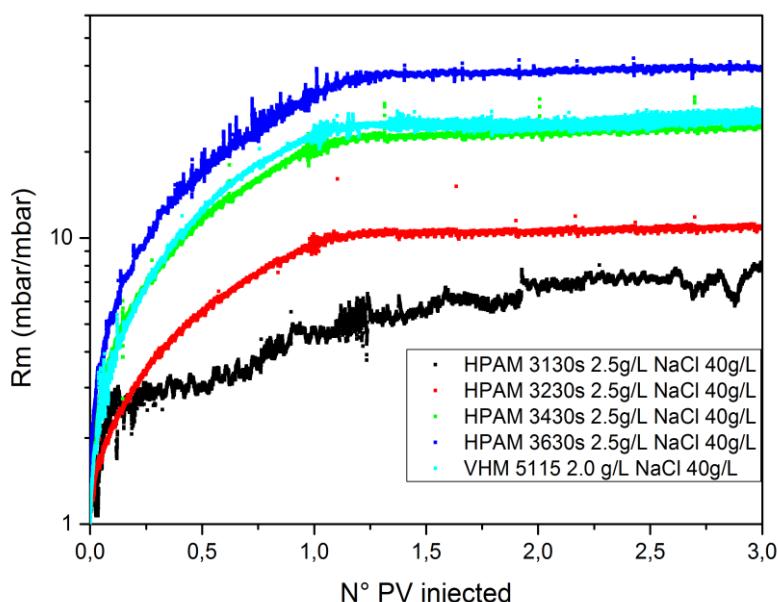


Figure 119 : Courbes de R_m en fonction de N° PV injectés pour les formulations HPAM

Afin de comparer l'injectivité des solutions de polymères, nous allons comparer la valeur du Rm divisée sur le ratio de viscosité (solution de polymère/ saumure NaCl 40g/L).

Tableau 34 : Comparaison Rm des injections des solutions de HPAM dans le Bentheimer

Formulation	Taux de cisaillement moyen (s^{-1})	η_f/η_s	Rm moyen à l'équilibre	$Rm/\eta_f/\eta_s$
NaCl 40g/L HPAM 3130s 2.5g/L	2.6	6.6	7.1	1.07
NaCl 40g/L HPAM 3230s 2.5g/L	2.4	10.5	11.6	1.10
NaCl 40g/L HPAM 3430s 2.5g/L	2.7	22.2	24.4	1.08
NaCl 40g/L HPAM 3630s 2.5g/L	2.4	35.7	39.3	1.10
NaCl 40g/L HPAM 5115VHM 2.0 g/L	2.4	21.7	26.2	1.2

La figure 119 et les données du tableau 34 montrent que les formulations de HPAM n'entraînent pas de bouchage dans le milieu poreux. L'augmentation de la perte de charge est proportionnelle à l'augmentation de la viscosité des solutions de HPAM.

IV.2.3.2.1.1.3 Rétention des polymères

Les interactions entre les macromolécules de polymère et la roche sont à l'origine des mécanismes de rétention du polymère dans le milieu poreux. Dans les expériences EOR, La rétention d'un polymère sur un milieu poreux est donnée par l'équation suivante :

$$Ad = \frac{m_{polyirréversible}}{m_{roche}}$$

Afin de déterminer la masse de polymère adsorbée irréversiblement sur la roche, deux méthodes ont été utilisées : dosage de l'azote dans les effluents récupérés à la sortie du milieu poreux et la mesure de la perte de charge dans le capillaire lors de l'écoulement de la solution du polymère. Les méthodes sont décrites dans l'annexe 2.

Nous avons estimé les quantités de polymère retenues dans la roche par la méthode capillaire, les valeurs sont données dans le tableau 35.

Tableau 35 : Comparaison de la rétention des polymères dans la roche.

Formulation	Adsorption ($\mu\text{g/g}$)
NaCl 40g/L HPAM 3130s 2.5g/L	87
NaCl 40g/L HPAM 3230s 2.5g/L	35
NaCl 40g/L HPAM 3430s 2.5g/L	17
NaCl 40g/L HPAM 3630s 2.5g/L	29
NaCl 40g/L HPAM 5115VHM 2.0 g/L	25

La comparaison entre la perméabilité intermédiaire (mesurée entre l'injection des deux bouchons de polymères) et la perméabilité finale (après l'injection de l'eau de chasse) confirme le fait que l'adsorption lors des $n+1^{\text{ème}}$ injections de polymère est réversible [Tableau 36]. La première injection de polymère conduit à une réduction de perméabilité due à la rétention irréversible des polymères sur la roche. Tandis que lors de la deuxième injection, la quantité de polymère retenue est récupérée après l'injection de l'eau de chasse.

Pour vérifier la validité de cette hypothèse, nous avons injecté un troisième et un quatrième front de polymère et nous les avons comparés à la deuxième injection. Les résultats expérimentaux pour la comparaison entre les quatre injections de polymère sont représentés dans l'annexe 2 [Figure 154].

Les résultats expérimentaux montrent que la troisième et la quatrième injection du polymère 5115VMH sont identiques à la deuxième injection. Par conséquent, l'adsorption lors des $n^{\text{ème}}$ injections de polymères est réversible.

Tableau 36 : Comparaison perméabilités initiales, intermédiaires et finales lors de l'injection des solutions de HPAM

Formulation	Perméabilité initiale (mDarcy)	Perméabilité intermédiaire (mDarcy)	Perméabilité finale (mDarcy)
3230s	1676	1393	1383
3630s	1751	794	791

IV.2.3.2.1.1.4 Réduction de perméabilité

L'adsorption du polymère conduit à une réduction de perméabilité du milieu poreux. La réduction de perméabilité se calcule par l'équation suivante :

$$R_k = \frac{k_{wi}}{k_{wf}} \quad (29)$$

Tableau 37 : Comparaison des valeurs de R_k pour l'injection des solutions de HPAM dans le Bentheimer

Formulation	R _k
NaCl 40g/L HPAM 3130s 2.5g/L	1,1
NaCl 40g/L HPAM 3230s 2.5g/L	1,2
NaCl 40g/L HPAM 3430s 2.5g/L	1,9
NaCl 40g/L HPAM 3630s 2.5g/L	2,2
NaCl 40g/L HPAM 5115VHM 2.0 g/L	3,2

Le tableau 37 montre que plus la longueur de chaîne est grande, plus réduction de perméabilité est grande.

Durant l'injection du polymère dans un milieu poreux, il existe des interactions entre ce dernier et les molécules de polymères. Ces interactions se traduisent par la rétention du polymère sur la roche. Il existe deux types d'adsorption : **réversible et irréversible**.

L'adsorption irréversible se produit lors de la première injection de polymère, il s'agit de la quantité de polymère qui s'adsorbe sur la roche et qu'on ne peut jamais récupérer et qui conduit à une réduction de perméabilité.

Quant à l'adsorption réversible, il s'agit de la quantité de polymère facilement récupérable juste par l'injection de la saumure à iso-concentration en sel.

IV.2.3.2.1.2 Injections formulations SDBS+ Polymère

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'injection des formulations instables. Les formulations SDBS-polymère peuvent démixer. Les formulations étudiées dans cette partie sont celles dont le temps de crémage est inférieur au temps de séjour à l'intérieur du milieu poreux. Dans un premier temps nous allons regarder les formulations injectées sous agitation. L'injection des formulation démixées sera étudié à la fin du chapitre.

Dans le tableau suivant, nous présentons les formulations injectées, le taux de cisaillement à l'intérieur du milieu poreux et le temps de démixtion.

Tableau 38 : Temps de démixtion pour les solutions de SDBS-HPAM

Coreflood	Perméabilité (mDarcy)	Formulation	Taux de cisaillement (s^{-1})	Temps de demixtion (Heures)
#1	2110	SDBS 20g/L ; NaCL 40g/L ; HPAM 3230s 2.5 g/L ; Isobutanol 6%v	2.2	9.5
#2	2974	SDBS 20g/L ; NaCL 40g/L ; HPAM 3430s 2.5 g/L ; Isobutanol 6%v	2.3	17.5
#3	1647	SDBS 20g/L ; NaCL 40g/L ; HPAM 3630s 2.5 g/L ; Isobutanol 6%v	2.5	22
#4	1330	SDBS 20g/L ; NaCL 40g/L ; HPAM 5115VHM 2 g/L ; Isobutanol 6%v	2.8	12

IV.2.3.2.1.2.1 Injectivité des formulations instables

Les courbes de R_m obtenues pour les cinq injections sont représentés sur la figure 120.

Afin de comparer l'injectivité des solutions de polymères, nous allons comparer la valeur du R_m divisée par le ratio de viscosité (solutions de polymère/ saumure NaCl 40g/L).

Tableau 39 : Comparaison des Rm lors de l'injection des formulation SDBS+ HPAM dans le Bentheimer

Formulation	η_f/η_s	Rm moyen à l'équilibre	$Rm/\eta_f/\eta_s$
SDBS 20g/L ; NaCl 40g/L ; HPAM 3230s 2.5 g/L ; Isobutanol 6%v	31	34.1	1.1
SDBS 20g/L ; NaCl 40g/L ; HPAM 3430s 2.5 g/L ; Isobutanol 6%v	37	40.1	1.1
SDBS 20g/L ; NaCl 40g/L ; HPAM 3630s 2.5 g/L ; Isobutanol 6%v	42	65.9	1.6
SDBS 20g/L ; NaCl 40g/L ; HPAM 5115VHM 2 g/L ; Isobutanol 6%v	30	58.7	2.9

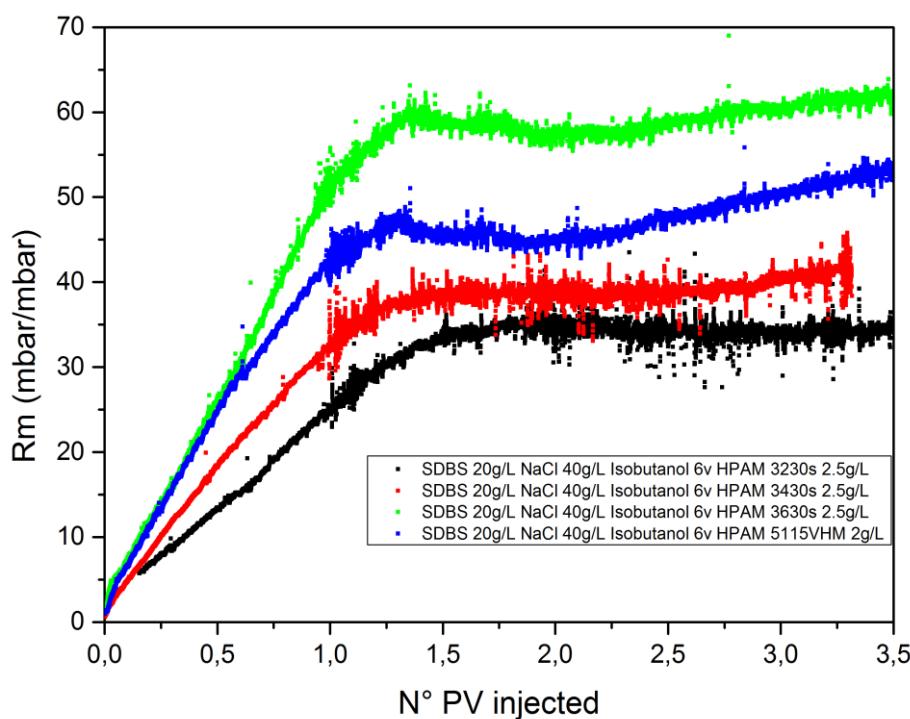


Figure 120 : Courbes de Rm pour les formulations SDBS+ HPAM

Les volumes de formulations injectés dans le cadre de ces expériences étant relativement petits (environ 4 PV), nous nous sommes ainsi posés la question de savoir ce qui se passerait dans le cas où un grand volume de formulation est injecté. Est-ce que la perte de charge augmenterait et la formulation finirait par boucher le milieu poreux ?

De ce fait, nous avons injecté un slug long de la formulation SDBS + HPAM 3230s et nous avons comparé le résultat obtenu avec le slug court [Figure 121].

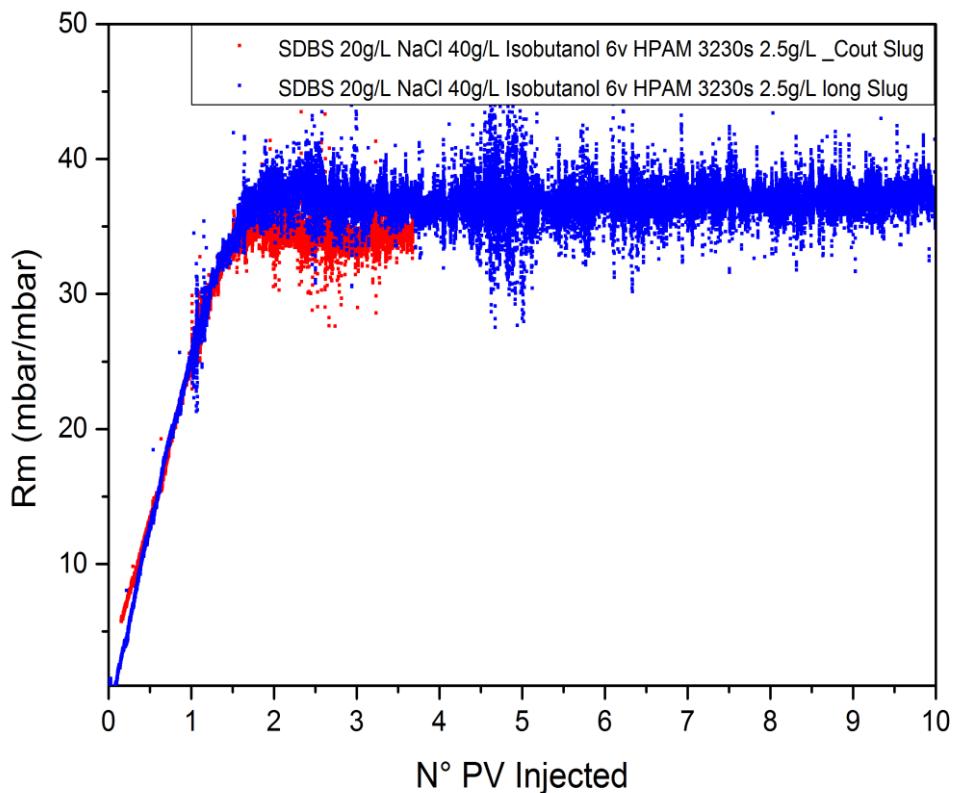


Figure 121 : Comparaison entre l'injection d'un court slug (4PV) et d'un long slug pour la formulation SDBS+ HPAM 3230s.

La figure 121 montre que l'injection de la formulation est répétable (allure de la courbe et R_m identiques) mais aussi, on voit que la perte de charge n'augmente pas même après avoir injecté environ 10VP de formulation.

IV.2.3.2.1.2.2 Vitesse de propagation du polymère et du SDBS à l'intérieur du milieu poreux

Nous avons comparé les courbes de percés du SDBS et du polymère pour chaque formulation afin de vérifier s'il y a une séparation de phase de la formulation à l'intérieur du milieu poreux. L'objectif est de regarder si le polymère et le SDBS ont la même vitesse de propagation.

Pour ce faire, nous avons mesuré la concentration en SDBS et en polymère dans les effluents à la sortie du milieu poreux. Les profils des concentrations en SDBS et en polymère sont représentés sur les figures 122 et 123.

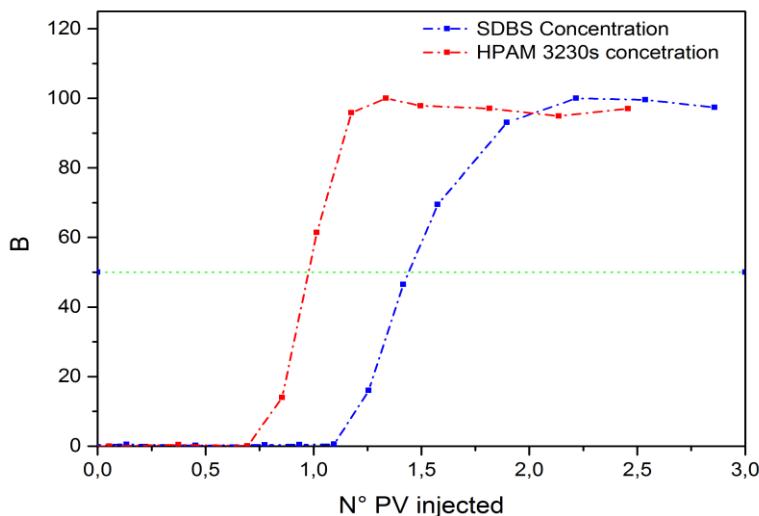


Figure 122 : Comparaison des courbes de percée du SDBS et du HPAM 3230s

Les figures 122 et 123 montrent que le polymère et le SDBS peuvent s'écouler séparément à l'intérieur de la roche. En effet, pour les formulation SDBS + 3230s [Figure 122] le polymère et le SDBS s'écoulent séparément à l'intérieur de la roche : le front de polymère sort en premier suivi du front de surfactant.

Tandis que dans le cas de la formulation SDBS+ 3630s [Figure 123] les courbes de percée du SDBS et du polymère sont identiques, cela sous-entend que le polymère et le SDBS s'écoulent ensemble dans la roche. Ces expériences suggèrent que plus la longueur de la chaîne est grande, moins on a de séparation de phase à l'intérieur de la roche.

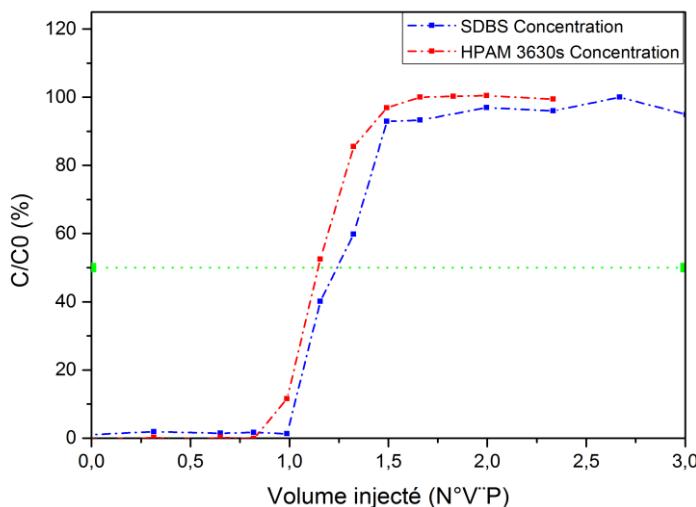


Figure 123 : Comparaison des courbes de percée du SDBS et du HPAM 3630s

De la même manière, nous avons déterminé les profils des concentrations en SDBS et en polymère pour les formulation SDBS-HPAM 3430s et SDBS-HPAM 5115VHM.

Pour illustrer la séparation de phase lors de l'écoulement dans un milieu poreux entre le polymère et le SDBS, nous avons comparé le volume de formulation injecté nécessaire pour atteindre 50% de la concentration initiale en SDBS et en polymère. Les résultats sont représentés dans le tableau 40.

Les résultats du tableau montrent que l'écart diminue avec la longueur de la chaîne du polymère. Plus la longueur de chaîne est grande, moins on a de séparation entre les deux espèces en écoulements.

Tableau 40 : Comparaison de la séparation de phase pour les différentes formulations SDBS-HPAM

Formulation	N° VP pour le SDBS à C/C ₀ =50%	N° VP pour le polymère à C/C ₀ =50%	Ecart
SDBS+ 3230s	1,44	0,97	0,47
SDBS+ 3430s	1,35	1,09	0,26
SDBS+ 3630s	1,25	1,15	0,10
SDBS+ 5115VHM	1,24	1,19	0,05

IV.2.3.2.1.2.3 Rétention du SDBS

Dans la partie précédente, nous avons montré par l'analyse des effluents à la sortie du milieu poreux que plus la longueur de la chaîne du polymère est grande, plus la séparation entre le polymère et le SDBS en écoulement diminue.

Dans cette partie, nous allons regarder l'influence de cette séparation sur la rétention en produits chimiques. Dans un premier temps, nous avons comparé les profils de concentrations en SDBS pour chacune des expériences [Figure 124]. Ces profils sont comparés à celui de l'injection de la formulation du SDBS sans polymère.

La figure 124 montre qu'en présence de polymère, le SDBS sort plutôt de la roche. Cela sous-entend que la rétention du SDBS diminue en présence de polymère. Les courbes expérimentales montrent aussi que la percée du SDBS dépend de la longueur de la chaîne du polymère i.e. plus la longueur de la chaîne du polymère est grande, plus la rétention du SDBS diminue. Nous avons estimé par la suite les quantités de SDBS retenues dans la roche et qui sont représentées dans le tableau 41.

Tableau 41 : Comparaison rétention du SDBS pour les différentes formulations SDBS HPAM

Formulation	Rétention SDBS (mg/g)
SDBS 20g/L; NaCl 40g/L ; Isobutanol 6%v	3.9
HPAM 3230S 2.5g/L; SDBS 20g/L; NaCl 40g/L; Isobutanol 6%v	3.1
HPAM 3430S 2.5g/L SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v	3.0
HPAM 3630S 2.5g/L SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v	2.8
HPAM 5115VHM 2.0g/L SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v	2.7

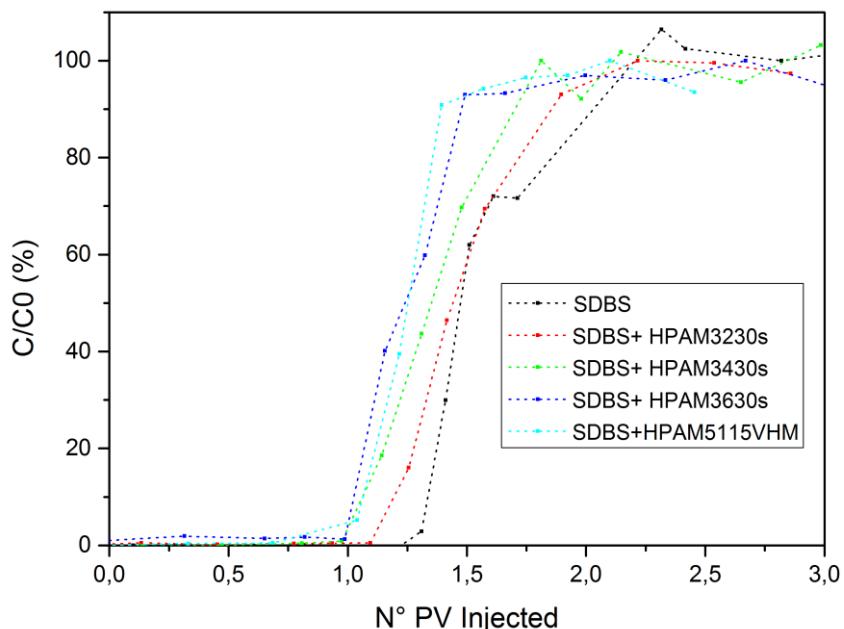


Figure 124 : Courbes de percée du SDBS en absence et en présence de polymère pour différentes longueurs de chaîne.

Les résultats du tableau montrent que l'adsorption du SDBS diminue en présence de polymère. Cette diminution est d'autant plus grande que la longueur de la chaîne du polymère est grande.

IV.2.3.2.1.2.4 Rétention du polymère

Dans cette partie, nous allons comparer la rétention des polymères dans le milieu poreux. Les profils de concentrations en polymère sont représentés sur la figure 126. Dans le tableau 42, nous donnons les valeurs de la rétention du polymère. La rétention donnée est la somme de la rétention réversible et irréversible.

Tableau 42 : Comparaison des rétentions des polymères pour les différentes formulations SDBS + HPAM

Formulation	Rétention Polymère (mg/g)
HPAM 3230S 2.5g/L; SDBS 20g/L; NaCl 40g/L; Isobutanol 6%v	0.40
HPAM 3430S 2.5g/L SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v	0.41
HPAM 3630S 2.5g/L SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v	0.45
HPAM 5115VHM 2.0g/L SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v	0.37

Nous avons comparé la rétention du polymère avec et sans le SDBS seulement pour le polymère 5115VHM. En effet, pour les autres polymères, nous n'avons pas utilisé les mêmes méthodes de détermination de la rétention avec et sans SDBS (Méthode capillaire pour les polymères seuls et dosage de l'azote en présence du SDBS).

Pour le polymère 5115VHM, la rétention en absence de SDBS est de l'ordre de 0.38mg/g de roche. En présence de SDBS, la rétention est de 0.37mg/g de roche.

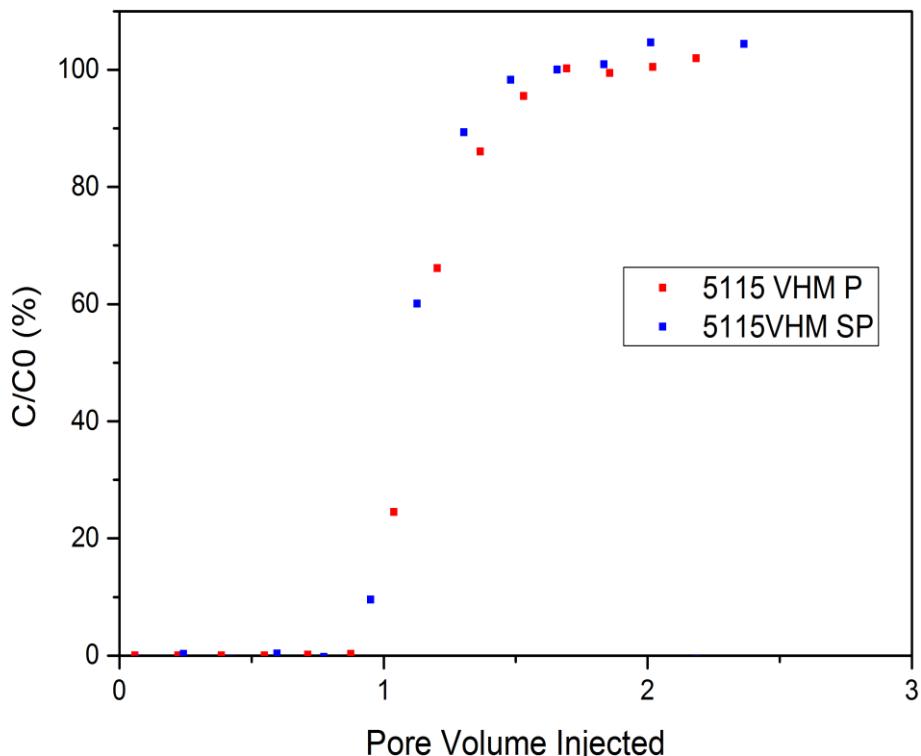


Figure 125 : Comparaison entre la courbe de percée du polymère 5115VHM en présence et en absence du SDBS. Les courbes de percée du polymère 5115VHM sont identiques avec ou sans SDBS. Le volume de percée est le même dans les deux cas

Contrairement au SDBS, la rétention du polymère ne dépend pas de la longueur de la chaîne du polymère. La figure 126 comme pour les valeurs de rétention données dans le tableau 42 montre que les courbes de percée des différents polymères sont quasi-identiques.

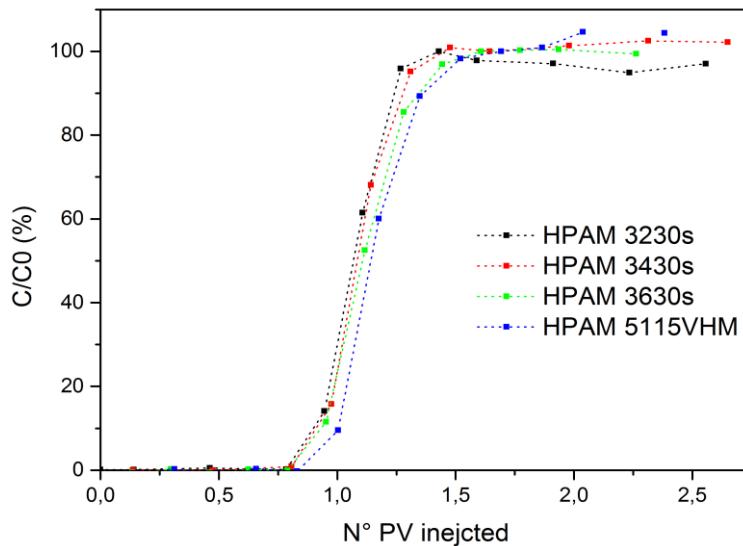


Figure 126 : Courbes de percée des polymères HPAM lors de l'injection des formulations SDBS + HPAM

Relation entre l'énergie d'adhésion U_0 et la réduction de perméabilité

Dans le chapitre III, nous avons calculé l'énergie d'adhésion pour les formulations SDBS-HPAM. Nous avons montré que l'énergie d'adhésion U_0 augmente avec la longueur de la chaîne du polymère, ce qui rend les flocs moins friables et moins cassables sous écoulement. Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que plus la longueur de la chaîne du polymère est grande, moins on a d'adsorption du SDBS. Cependant, l'augmentation de la longueur de chaîne du polymère conduit à des énergies d'adhésions plus grandes ce qui pourrait conduire à des pertes de charge et à des réductions de perméabilités plus importantes dans le milieu poreux.

Formulation	Energie d'adhésion ($K_B T$)	$R_m / \eta_f / \eta_s$	R_k
HPAM 3230S 2.5g/L; SDBS 20g/L; NaCl 40g/L; Isobutanol 6%v	-6.83	1.1	1.5
HPAM 3630S 2.5g/L SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v	-8.89	1.6	1.8

IV.2.3.2.1.2.5 Influence du taux de cisaillement

Dans ce paragraphe, nous allons regarder l'influence du taux de cisaillement sur les formulations SDBS-HPAM. Pour ce faire, nous avons injecté la formulation SDBS-HPAM 3230s dans un échantillon de roche de Clashach. Dans la figure 127, nous comparons la perte de charge dans le milieu poreux pour les deux échantillons de roche (Bentheimer & Clashach).

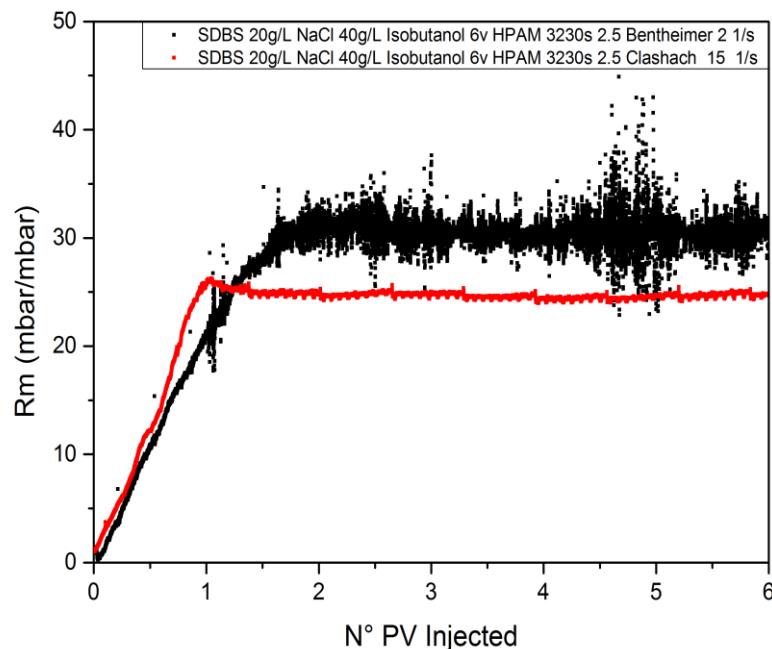


Figure 127 : Courbes de Rm lors de l'injection des formulations SDBS+ HPAM 3230s dans le Bentheimer et dans le Clashach.

La courbe 127 donne la valeur du Rm en fonction du volume de formulation injectée dans les deux échantillons de roche. La perte de charge dans la roche est similaire pour les deux expériences.

Dans le tableau 43, nous comparons les valeurs des Rm divisés par le ratio de viscosité de la formulation/saumure au taux de cisaillement dans la roche. Le tableau montre que l'injection du SDBS-HPAM 3230s est indépendante de la valeur du taux de cisaillement dans le milieu poreux. En effet, les valeurs de Rm sont identiques pour les deux expériences.

Tableau 43: Comparaison valeurs de Rm pour l'injection du SDBS HPAM 3230s pour différents taux de cisaillement.

Coreflood	Taux de cisaillement (s^{-1})	η_f/η_s	Rm moyen à l'équilibre	$Rm/\eta_f/\eta_s$
#1	2.0	30.4	30.7	1.01
#2	15.03	23.5	24.7	1.04

IV.2.3.2.2 Injection formulations SDBS-polymère demixées

Après avoir injecté les formulations métastables sous agitation dans la roche, nous allons voir dans cette partie l'injection de ces formulations après avoir laissé le temps au mélange de crémer. L'objectif de cette partie est de regarder l'injectivité des formulations une fois séparées en deux parties, comme cela pourrait arriver en situation réelle dans un tank de préparation.

Pour ce faire, deux formulations (SDBS-HPAM 3230s et SDBS-HPAM 3430s) ont été préparées puis nous avons laissé le temps aux formulations de crémer. Ensuite, les formulations sont injectées dans des roches de Bentheimer. En premier lieu, la phase la plus dense est injectée en premier suivi par l'injection par la phase de vésicules.

Pour rappel, les formulations démixées (phase surnageante) sous les faibles taux de cisaillement peuvent former des agrégats dont la taille est de l'ordre d'une dizaine de microns.

La perte de charge dans le milieu poreux est représentée dans la figure 128.

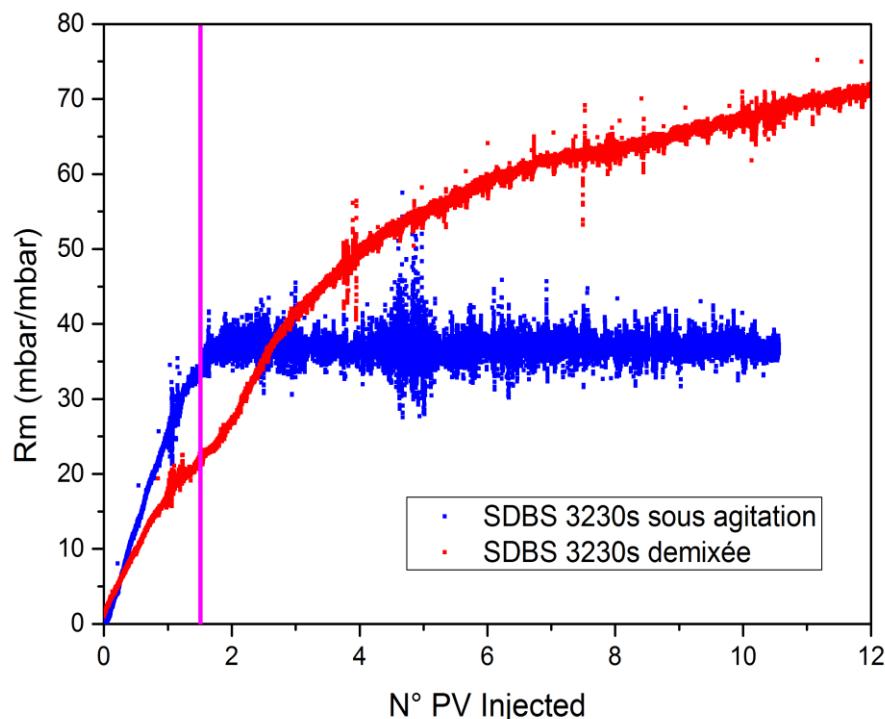


Figure 128 : Comparaison des courbes de R_m pour une formulation injectée sous agitation et une formulation demixée

La figure 128 montre que la perte de charge lors de l'injection de la formulation demixée est supérieure à la perte de charge obtenue lors de l'injection de la même formulation sous agitation. Alors qu'un palier est atteint dans le cas des formulations injectées sous agitation, la perte de charge continue d'augmenter sans jamais se stabiliser dans le cas des formulations demixées. La ligne rose dans la figure 128 correspond à la transition entre l'injection de la phase dense et de la phase légère.

Dans le tableau 44, nous comparons les valeurs de Rm obtenues pour l'injection des formulations sous agitation et demixées.

Tableau 44 : Comparaison des Rm des formulations sous agitation et demixées.

Formulation	Rm après 12 VP injectés
SDBS 20g/L NaCl 40g/L HPAM 3230s Isobutanol 6%v (Sous agitation)	31
SDBS 20g/L NaCl 40g/L HPAM 3230s Isobutanol 6%v (demixée)	68
SDBS 20g/L NaCl 40g/L HPAM 3430s Isobutanol 6%v (Sous agitation)	36
SDBS 20g/L NaCl 40g/L HPAM 3430s Isobutanol 6%v (demixée)	100

Les expériences réalisées sur les roches montrent que les formulations sous agitation s'écoulent à travers le milieu poreux sans conduire à un bouchage. En effet, les flocs sont cassables et ne restent pas bloqués à l'intérieur de la roche. Tandis que pour les formulations demixées, les phases de véhicules deviennent moins friables ce qui conduit au bouchage partiel de la roche.

L'image qui ressort des injections du SDBS dans les milieux poreux est la suivante :

En général, la formulation du SDBS avec ou sans polymère n'entraîne pas une augmentation de la perte de charge (Bouchage) lors de l'injection des formulations dans les milieux poreux.

Les formulations injectées sous agitation peuvent présenter une séparation de phase entre le polymère et le SDBS lors de l'écoulement dans le milieu poreux. Afin de mieux comprendre l'effet de la séparation de phase entre le polymère et le surfactant dans la roche, il est nécessaire d'effectuer des injections dans des carottes de roches de plus grande longueur (30cm).

L'injection des formulations démixées entraîne une augmentation de la perte de charge dans le milieu poreux. Cela s'explique par la formation d'agrégats dont la taille est supérieure à la taille du pore. Cependant, les pertes de charge observées même si elles ne sont pas stables ne conduisent pas à un bouchage comme celui observé pour l'AOT. Cependant, l'étude de la caractérisation des formulations (Chapitre III) a montré que pour les taux de cisaillement supérieures à 10 s^{-1} , la phase surnageante atteint un équilibre. Ainsi, pour mieux comprendre l'écoulement des formulations démixées dans le milieu poreux, il est nécessaire d'injecter la formulation dans les roches à faibles perméabilités (grés de Fontainebleau).

IV.3 Conclusions sur l'injection des formulations EOR dans les milieux poreux

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'injection des formulations EOR dans les milieux poreux.

Nous avons commencé par l'injection du SDS. Pour rappel, la caractérisation en volume a montré que le système est stable et ne contient que des micelles de l'ordre de 10 nm. L'ajout du polymère n'a aucun effet sur la stabilité des systèmes.

Comme attendu, l'injection du SDS dans le milieu poreux n'entraîne pas de perte de charge. Les pertes de charges observées lors de l'écoulement des formulations sont conformes à l'augmentation de la viscosité dans la même proportion. Le SDS peut s'adsorber sur la roche, cependant, l'adsorption est réversible i.e., l'injection d'une eau de chasse au même taux de cisaillement permet de récupérer le SDS retenu dans le poreux.

Comme pour le comportement en volume, l'ajout du polymère n'a aucun effet lors de l'écoulement de la formulation, le SDS et HPAM ont la même vitesse de propagation dans le poreux. Ces conclusions peuvent être généralisées pour les formulations ne formant pas de vésicules et pour lesquelles l'ajout du polymère ne flocule pas les micelles.

Le deuxième tensioactif étudié est l'AOT. Pour rappel, l'AOT est instable sous cisaillement et forme un gel dans une plus grande gamme de taux de cisaillement et d'autant plus marqué pour les bas taux de cisaillements.

Ces agrégats sont difficilement cassés, il faut monter à des taux de cisaillement de l'ordre de 100 s^{-1} pour pouvoir les casser. L'apparition de bouchons à bas taux de cisaillement ou dans des roches de forte perméabilité s'explique par le fait que la formulation est cisaillée dans la zone où le système est instable. Un gel apparaît dont la taille caractéristique est plus grande que la taille des pores. Ainsi, le système bouche la roche.

A plus faible perméabilité, la réduction de perméabilité est plus faible mais dérive dans le temps. Il se pourrait que le système bouche aussi à terme. Cette dérive peut s'expliquer par l'hétérogénéité des roches. En effet, il existe dans ces roches des régions où les pores sont plus gros et où les écoulements sont plus lents à des cisaillements plus faibles et où le gel peut se former ce qui explique la dérive vue dans les roches de faible perméabilité.

Une étude sur des temps très longs et sur des corefloods plus longs est nécessaire pour comprendre si les roches de faible perméabilité boucheront ou pas ou si le système arrive à se stabiliser. Toutefois, de façon certaine, la quantité de surfactant retenue dans le poreux est rédhibitoire pour une exploitation simple.

Les injections dans les micromodèles montrent que l'ajout du polymère dans les solutions de l'AOT améliore l'injectivité. Plus la concentration du polymère est élevée, plus le taux de cisaillement de bouchage diminue. De même, plus la longueur de la chaîne du polymère est grande, plus le taux de cisaillement de bouchage est faible.

Ces résultats sont conformes avec les résultats obtenus dans les corefloods, l'ajout du polymère réduit la perte de charge dans le milieu poreux, les Rm sont stables et la concentration initiale de l'AOT est atteinte après quelques PV injectés.

Rappelons l'explication physico-chimique du mécanisme. En présence de polymères, les vésicules ne s'agrègent pas sous cisaillement ce qui ne génère pas le gel qui bouche dans les expériences sans polymère. Le système est simplement floculé par le polymère.

Des méthodes afin de déboucher le poreux ont été proposées. L'injection de la saumure à des forts taux cisaillement permet de récupérer l'AOT retenu dans le poreux. Ces expériences sont possibles dans les micromodèles, cependant, dans les roches réelles, il serait impossible de monter jusqu'à ces taux de cisaillement sans dépasser la pression admissible sur les pompes.

Ainsi, une manière efficace de déboucher le poreux est d'injecter un bouchon de polymère derrière la formulation de l'AOT, la quantité retenue d'AOT est d'autant plus faible que la longueur de chaîne du polymère est grande.

Le dernier tensioactif injecté est le SDBS, pour rappel, le système est stable et newtonien. L'injection de la formulation de SDBS dans la roche entraîne une légère augmentation de la perte de charge et une faible réduction de perméabilité dues à la rétention irréversible des vésicules dans certaines zones de la roche.

L'ajout du polymère comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent fait floculer les vésicules. Cependant, malgré une séparation de phase qui peut se produire en fonction de la longueur de la chaîne du polymère entre le SDBS et le HPAM, ces formulations sont injectables, la perte de charge dans le milieu poreux se stabilise après l'injection de moins de 2 PV de formulation SDBS-HPAM sous agitation. Une formulation démixtée sous agitation peut donc être injectable.

La rétention du SDBS diminue en présence de polymère d'autant que la longueur de chaîne est grande. La rétention finale en polymère est identique à la rétention lors de l'injection du polymère seul.

Contrairement à ce à quoi on s'attendait, l'injection des formulations démixées ne conduit pas forcément à un bouchage du milieu poreux malgré le fait que la perte de charge est supérieure à celle obtenue lors de l'injection des formulations sous agitation. Pour conclure sur les formulations démixées, il est nécessaire de réaliser des expériences complémentaires sur les roches de fiable perméabilités.

Chapitre V

Expériences de
récupération d'huile

Chapitre V. Expériences de récupération d'huile

Suite à la caractérisation des formulations EOR dans le chapitre III, leur injection dans les milieux poreux dans le chapitre IV, le lien entre les propriétés macroscopique de la solution (Volume) et l'impact de ces propriétés à l'échelle microscopique au cours de l'écoulement de ces formulations dans un milieu confiné est mieux compris.

Pour aller plus loin et faire encore un pas vers l'application finale, nous avons injecté certaines formulations afin d'évaluer leur efficacité sur la production d'huile. Cette efficacité est basée sur la capacité de ces formulations à récupérer plus au moins d'huile en place mais aussi à limiter la rétention des produits chimiques dans la roche.

La sélection des formulations a été faite en se basant sur les conclusions de l'étude en volume et des expériences monphasiques. Les formulations choisies ainsi que les critères de sélection sont représentés dans le tableau 45 :

Tableau 45 : Critères de sélection des formulations pour les expériences de récupération d'huile

N° Formulation	Composition de la formulation	Critères de sélection
#1	SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v	Expérience de référence pour les surfactants injectés sur champs
#2	SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v HPAM 3230s 2.5g/L	Formulation surfactant polymère instable qui présente une séparation de phase entre les deux produits chimiques lors de l'écoulement en milieu poreux
#3	SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v HPAM 3630s 2.5g/L	Formulation surfactant polymère instable qui ne présente pas de séparation de phase lors de l'écoulement en milieu poreux
#4	AOT 5g/L NaCl 2,8g/L	Expérience de référence pour les surfactants conduisant à un bouchage du milieu poreux

V.1 Matériels et méthodes

V.1.1 Protocole expérimental d'une expérience de récupération d'huile

Le montage coreflood décrit dans le chapitre VI est utilisé pour les expériences de récupération d'huile.

Initialement, les cailloux utilisés sont saturés en saumure, la valeur du volume de saumure à l'intérieur de la roche sur le volume poreux est notée S_w . Ensuite, L'échantillon de roche est placé en saturation irréductible en saumure nommée S_{wi} . Cette phase appelée « Drainage » consiste à l'injection de l'huile dans l'échantillon saturé 100% en saumure. L'injection de l'huile permet de pousser généralement la saumure à l'extérieur du milieu poreux. Au cours de l'injection de l'huile, La saturation en saumure (S_w) diminue jusqu'à atteindre la saturation en eau irréductible S_{wi} . L'eau restante ne peut plus circuler. La saumure poussée vers la sortie de l'échantillon de roche est remplacée par l'huile injectée.

On notera le volume de la saumure récupéré à la sortie du milieu poreux Y. le volume d'huile en place après le drainage est noté OOIP (Original Oil In Place).

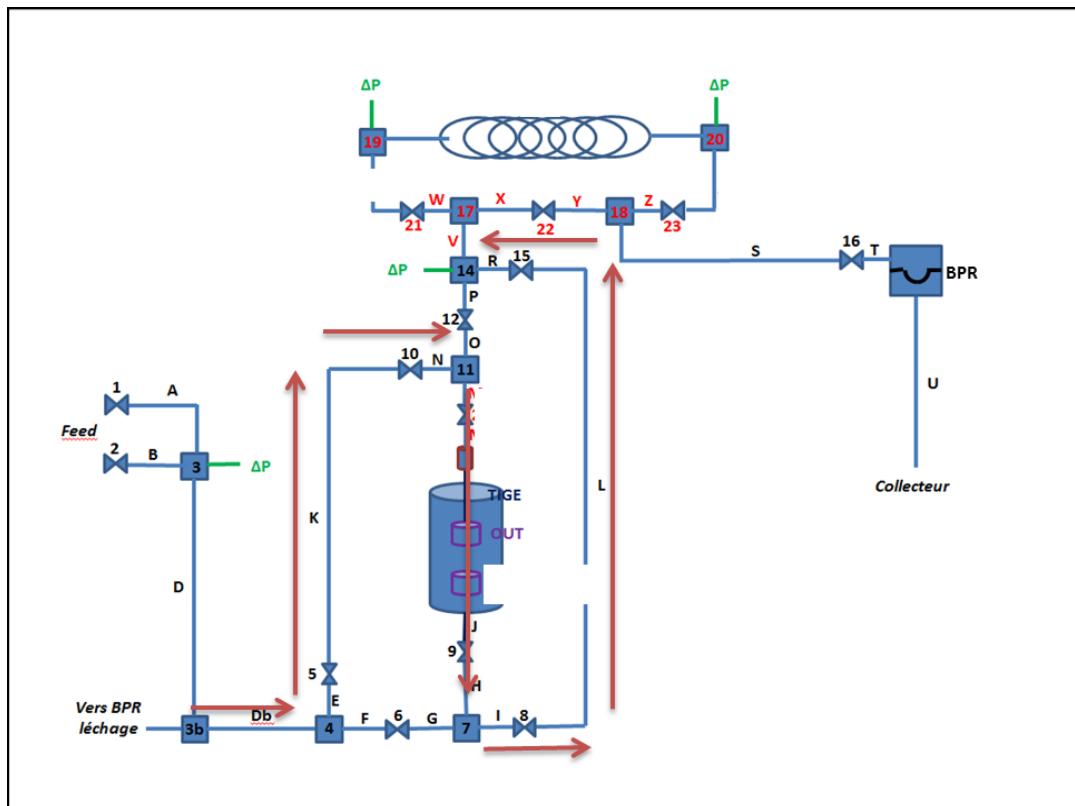


Figure 129 : Circuit d'injection de l'huile pour la détermination de la S_{wi} . Les huiles modèles utilisées dans cette thèse sont moins denses que la saumure. L'huile est injectée ainsi généralement de haut en bas.

La détermination de la S_{wi} (%) est donnée par l'équation :

$$S_{wi} = 1 - \frac{Y}{V_p} \quad (30)$$

Ensuite, il s'agit de placer l'échantillon en saturation en huile résiduelle S_{or} . Pour ce faire, on injecte de la saumure à une vitesse d'injection proche de 1 pied/jour dans l'échantillon de roche initialement en saturation résiduelle en eau. Cette phase est appelée « Imbibition ». L'ensemble de l'huile immobilisé à cause des forces capillaires est l'huile résiduelle et la saturation en huile résiduelle correspondante est notée S_{or} et donnée par l'équation suivante :

$$S_{or} = \frac{OOIP - X}{V_p} \quad (31)$$

Avec X : volume d'huile récupérée par l'imbibition (mL).

Cette étape d'imbibition correspond à l'étape de « water flooding » dans un procédé de récupération d'huile qui consiste à déplacer l'huile avec de l'eau.

Par la suite, la formulation de surfactant ou de surfactant-polymère peut être injectée dans le milieu poreux dans le but de déterminer l'efficacité en termes de récupération d'huile additionnelle. On notera la saturation en huile résiduelle à la suite de l'injection de la formulation par S_{orc} . La lettre « c » fait référence à la récupération assistée par voie chimique.

Durant l'injection de la formulation dans le milieu poreux, les effluents à la sortie sont récupérés à l'aide d'un collecteur afin de quantifier les volumes d'eau et d'huile sortis et de mesurer la concentration en produits chimiques. Les volumes seront vérifiés par la RMN et par comparaison du volume accessible en fin de l'expérience au volume de pore obtenu par l'injection d'un traceur passif.

Les pertes de charge dans le milieu poreux et dans le capillaire sont suivies tout au long des différentes injections.

V.1.2 Description de la technique RMN pour l'estimation d'huile

Cette méthode est utilisée pour l'estimation des quantités d'huiles restantes à l'intérieur du milieu poreux après l'injection des formulations EOR. Le spectromètre utilisé est un relaxomètre « 2MHz NMR Rock Core Analyser » de la marque Magritek.

L'échantillon de roche doit être saturé en $MnCl_2$ à la fin de l'expérience. En effet, cet ion paramagnétique permet de réduire le temps de relaxation de l'eau sans impacter celui de l'huile, cela permet de séparer les signaux de l'eau et de l'huile. La mesure permet d'obtenir un signal que l'on analyse pour obtenir une distribution de temps de relaxation. Une fois le signal de l'huile identifié sur la distribution de temps de relaxation et à l'aide d'une calibration effectuée auparavant pour un volume déterminé d'huile, le volume d'huile présente dans la roche est calculé.

V.1.3 Dosage des tensioactifs

Lors de l'injection des tensioactifs dans la roche dans le but d'augmenter la production d'huile, une partie du tensioactif est susceptible d'être retenue dans la phase organique. Afin de mieux quantifier les quantités de SDBS dans les effluents à la sortie du milieu poreux, on procède à une dilution des échantillons afin de favoriser le passage des tensioactifs dans la phase aqueuse (passage d'un Winsor III à Winsor I) [Figure 130]. Il faut attendre par la suite la séparation gravitaire eau/huile. Enfin, la phase aqueuse est dosée par la hyamine comme décrit dans le chapitre II.

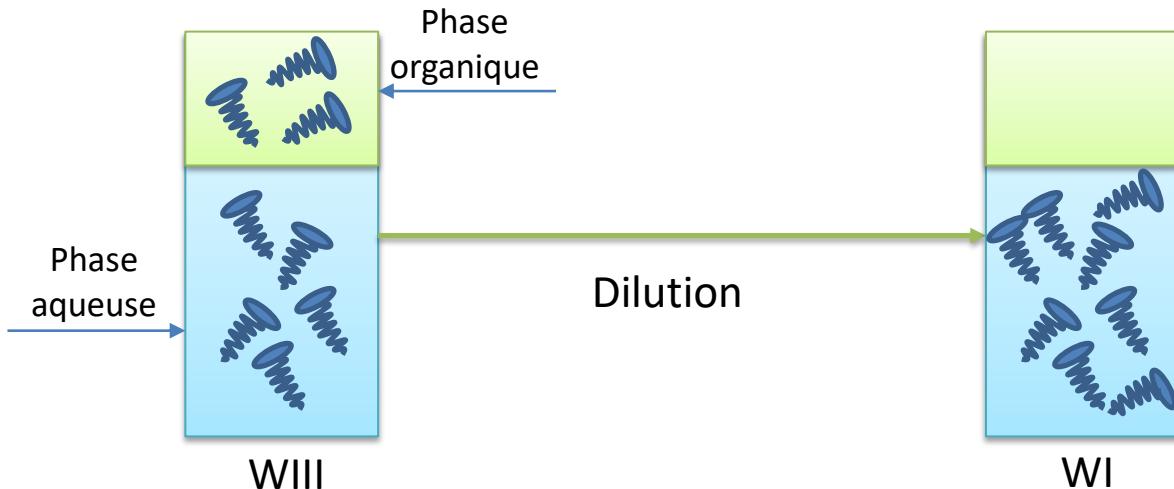


Figure 130 : Dilution des effluents à la sortie du milieu poreux pour favoriser le passage des tensioactifs de la phase organique à la phase aqueuse.

V.2 Expériences de récupération d'huile

Les milieux poreux utilisés sont des grès de Bentheimer. Les caractéristiques de ces milieux poreux sont représentées dans l'annexe 1.

V.2.1 Injection formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%v

V.2.1.1 Détermination des saturations résiduelles en eau et en huile

Le milieu poreux est saturé initialement en saumure (NaCl 40g/L). Du décane a été injecté dans le milieu poreux afin de déterminer la saturation résiduelle en eau. Le drainage permet de déterminer aussi le volume d'huile à l'intérieur du milieu poreux. Les caractéristiques du milieu poreux après l'étape de drainage sont regroupées dans le tableau 46.

Tableau 46 : caractéristiques de l'échantillon de roche utilisé pour l'expérience de récupération d'huile par l'injection du SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V

Volume de pore S_w (mL)	Volume d'eau en place (mL)	Volume d'huile en place (mL)	Saturation en eau résiduelle S_{wi} (mL)
33.3	13.5	19.8	40.6

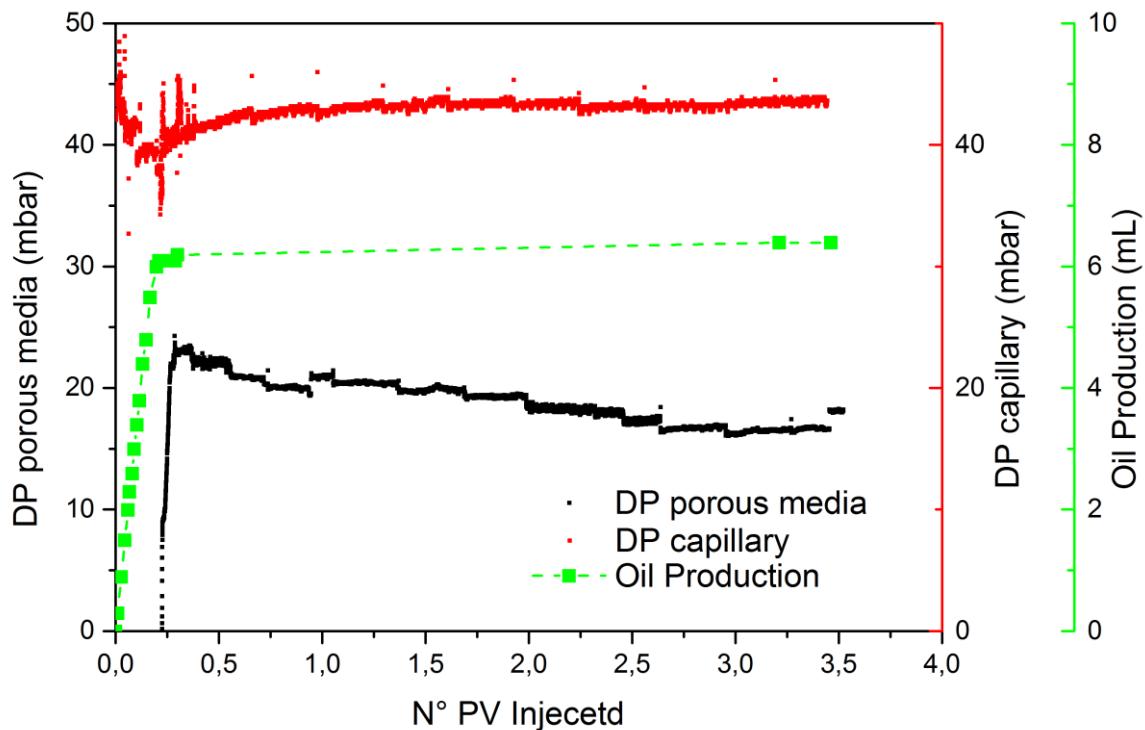


Figure 131 : Perte de charge dans le milieu poreux et dans le capillaire lors du waterflood ainsi que la récupération d'huile.

La perte de charge dans le milieu poreux (figure 131, points noirs) augmente au début de l'injection de la saumure. En effet, la saumure déplace l'huile se trouvant à l'intérieur de la roche d'où l'augmentation de la perte de charge. Cette dernière finit par se stabiliser (ou même diminuer un peu dans le cas de cette expérience) une fois que la percée est dépassée.

La variation de la pression dans le capillaire (courbe rouge) signifie le passage de l'huile dans le capillaire et coïncide avec le début de production d'huile (points verts). Les différentes courbes de pression et de production finissent par se stabiliser, la saumure ne déplace plus l'huile en place qui est piégée par les forces capillaires.

Le calcul de la saturation se fait par la mesure du volume d'huile récupérée à la sortie du milieu poreux. Dans le cas de cette expérience, on obtient un volume d'huile récupéré à l'issue de l'injection d'eau égal à 6.39 mL.

Tableau 47 : caractéristiques de la roche après la mise de l'échantillon en saturation d'huile résiduelle (Sor)

Volume de pore S_w (mL)	Volume d'huile en place (mL)	Volume d'huile récupéré par l'injection de la saumure (mL)	Saturation en huile résiduelle S_{or} (mL)
33.3	19.8	6.39	40.3

V.2.1.2 Production d'huile additionnelle par l'injection de la formulation

Après l'étape de l'imbibition, 65% de l'huile initialement en place (OOIP) est encore à l'intérieur de la roche. Pour récupérer l'huile piégée par les forces capillaire, le procédé propose l'injection de tensioactif après cette étape d'injection de saumure. Ainsi, la formulation du SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v est injectée à un débit proche de 1 pied/jour. L'injection de la formulation est arrêtée quand les pertes de charge dans le milieu poreux et dans le capillaire sont stables (figure 132) et que l'injection de la formulation ne permet plus la production d'huile. L'objectif est de déterminer le potentiel maximal de la formulation.

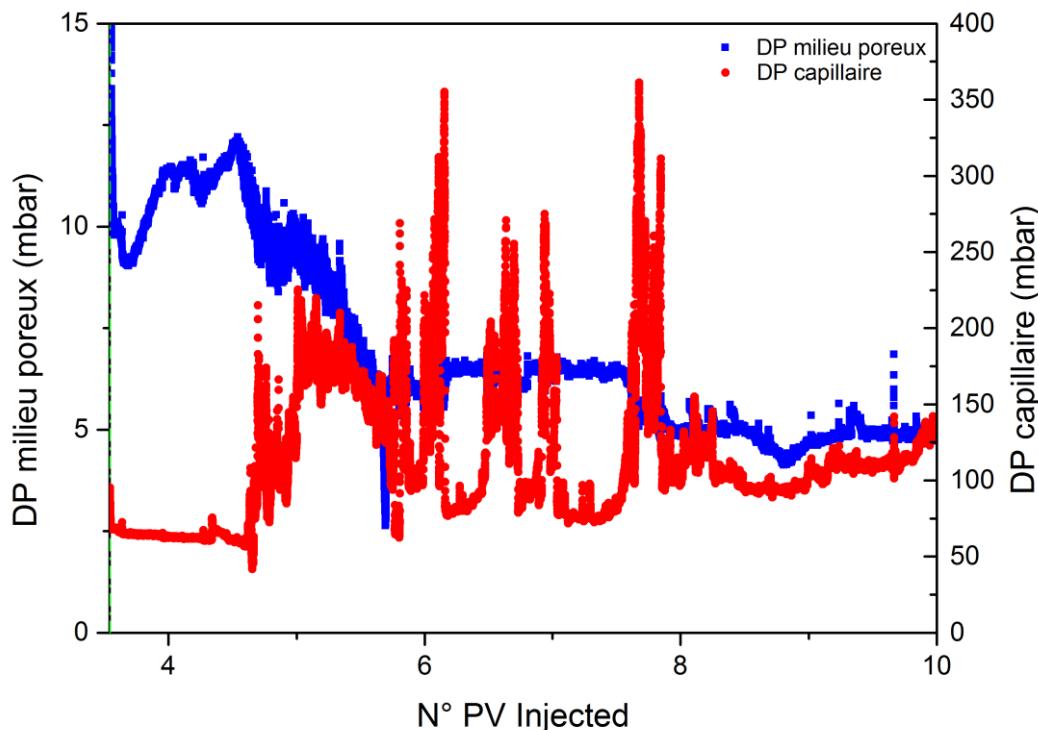


Figure 132 : Perte de charge dans le milieu poreux et dans le capillaire lors de l'étape de l'imbibition et de l'injection de la formulation SDBS/NaCl/Isobutanol.

La phase d'injection de la formulation de SDBS permet de récupérer 65% de OOIP ce qui fait une récupération totale de 98% en tenant en compte de l'imbibition. Cependant, la courbe 133 montre

qu'il est nécessaire d'injecter un grand volume de formulation (environ 6VP) pour atteindre ce taux de récupération.

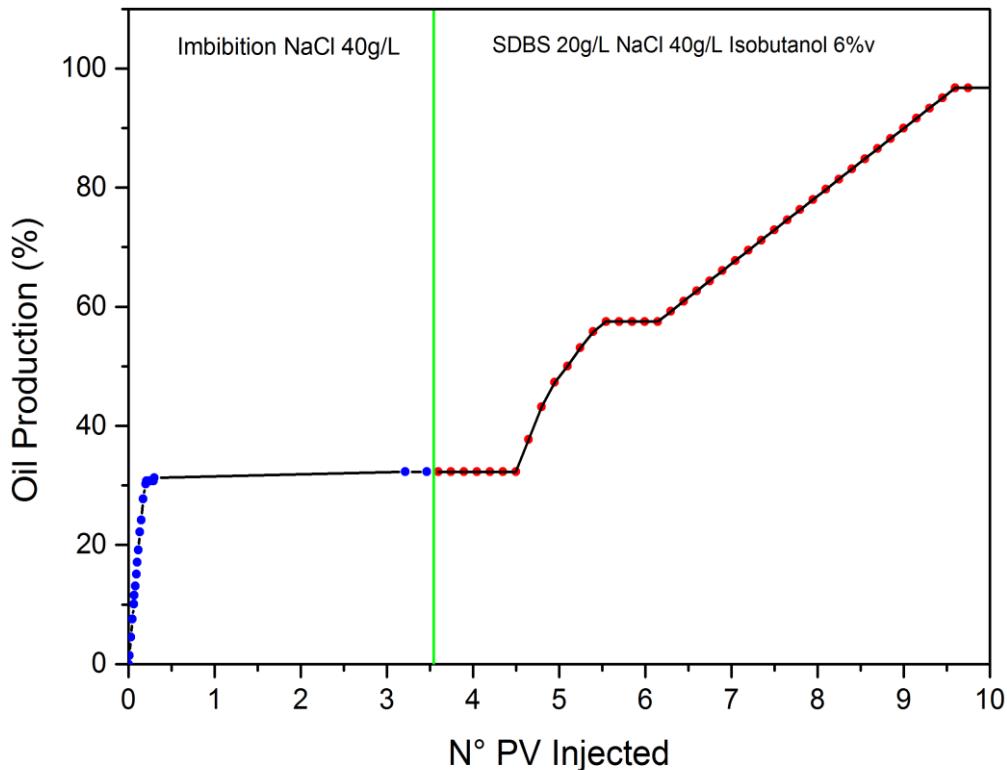


Figure 133 : Production d'huile par l'imbibition et par l'injection de la formulation de SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v

Afin de confirmer le taux de récupération d'huile, nous avons mesuré le volume d'huile à l'intérieur de la roche par RMN. Les résultats présentés dans le tableau suivant confirment le pourcentage d'huile récupéré.

Tableau 48 : Saturation en huile résiduelle finale par RMN

Volume décane (mL)	0,2
Volume saumure (mL)	37,1
Volume poreux RMN (mL)	37,3
Saturation en huile résiduelle S_{Or} (RMN)	0.5
Saturation en huile résiduelle S_{Or} (Volumique)	1.9

Une autre manière de confirmer le résultat obtenu est de mesurer le volume poreux via un traceur passif (NaCl 70g/L) injecté au même débit que la formulation afin d'éviter la sortie d'huile de la roche (s'il en reste). Les effluents sont collectés à la sortie de la roche pour s'assurer qu'il n'y pas de décane qui sort du milieu poreux. La figure 134 montre que les profils du traceur initial ($\text{Sw}=100\%$) et final (après injection de la formulation) sont quasi-identiques.

Le volume accessible à la saumure (volume poreux) à la fin de l'expérience est le même que le volume poreux initial, ce qui signifie qu'il n'y a plus d'huile à l'intérieur de la roche.

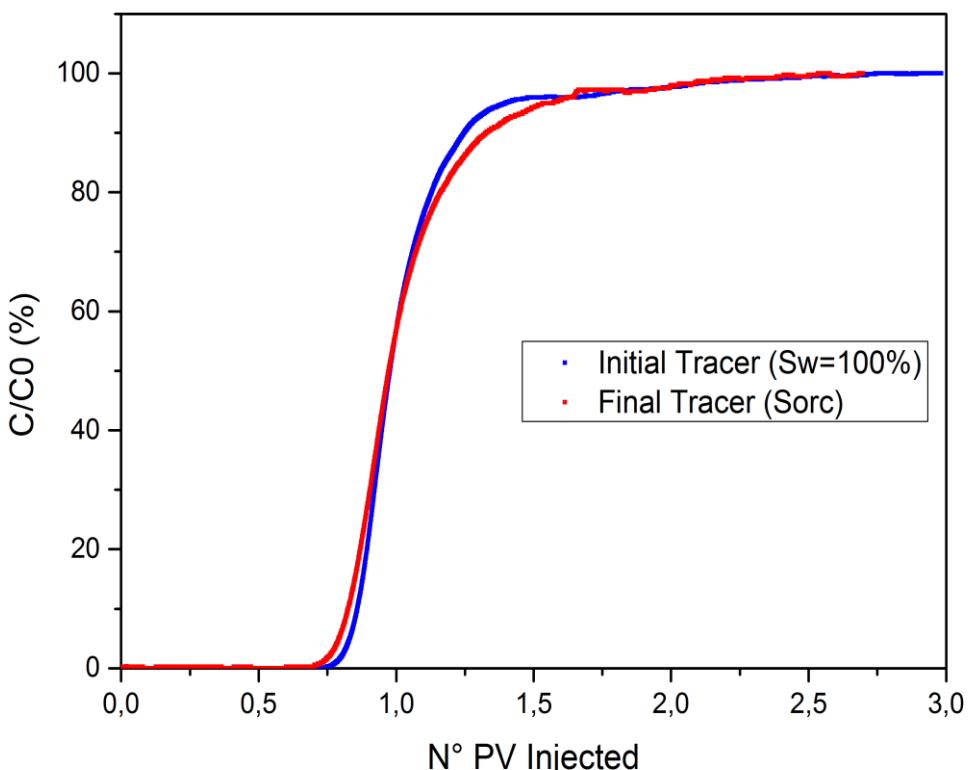


Figure 134 : Comparaison Traceur initial ($\text{Sw}=100\%$) et traceur final (après l'injection de la formulation)

V.2.1.3 Rétention du surfactant

L'efficacité d'une formulation est évaluée aussi par la rétention des tensioactifs à l'intérieur de la roche. De ce fait, les effluents collectés à la sortie de la roche sont dosés afin de déterminer la concentration en SDBS.

Les effluents collectés à la sortie du milieu poreux sont dilués afin de favoriser le passage des tensioactifs de la phase organique à la phase aqueuse (s'il y a des tensioactifs dans la phase organique).

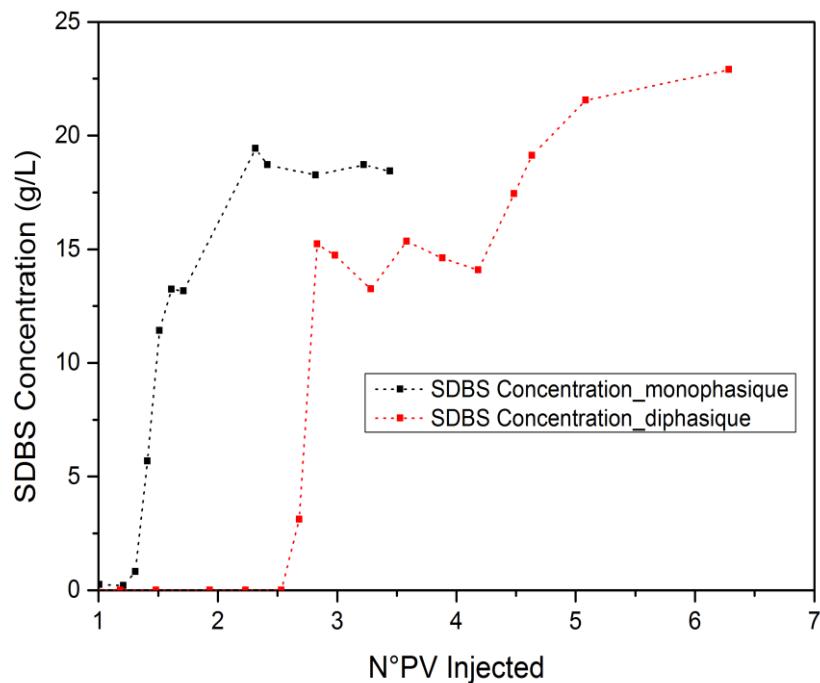


Figure 135 : Comparaison de la rétention du surfactant entre l'injection monophasique et diphasique.

La figure 135 montre que la rétention du SDBS en présence d'huile dans la roche (injection diphasique, points rouges) est supérieure à la rétention du SDBS en monophasique (points noirs). Cependant, on ne peut pas conclure concernant la rétention du SDBS vu que le volume accessible au SDBS à $S_w = 100\%$ et à S_{or} n'est pas le même.

Pour résumer, l'injection de la formulation du SDBS pour la production d'huile permet de récupérer la totalité de l'huile piégée par les forces capillaires à la fin de l'injection de la saumure. Le volume nécessaire pour atteindre la saturation résiduelle finale est de 6PV.

V.2.2 Injection formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%v, HPAM

Dans cette partie, nous allons regarder l'efficacité des formulations SDBS-HPAM sur la production additionnelle d'huile. Deux formulations ont été injectées (décrites dans le tableau 45). L'objectif est de regarder l'influence de la séparation entre le polymère et le tensioactif sur la production d'huile.

Les roches sont initialement saturées en saumure à 100%, de l'huile est injectée. Les caractéristiques des échantillons de roche après l'étape d'imbibition sont représentées dans le tableau 49.

Tableau 49 : Caractéristiques des roches de Bentheimer après la mise de l'échantillon en Swi puis Sor pour les expériences d'injections des formulation SDBS HPAM 323às et SDBS HPAM 3630s.

Formulation	S _w (mL)	S _{Wi} (%)	OOIP (mL)	S _{Or} (%)
SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%V HPAM 3230s 2.5g/L	34.6	44	19.2	42
SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%V HPAM 3630s 2.5g/L	32.3	43	18.3	39

V.2.2.1 Production d'huile additionnelle par l'injection des formulations SDBS-HPAM

Dans les figures 136 et 137 nous présentons la perte de charge dans le milieu poreux au cours de l'injection de l'eau « waterflood » et de la formulation SDBS-HPAM 3230s ainsi que les effluents collectés à la sortie du milieu poreux.

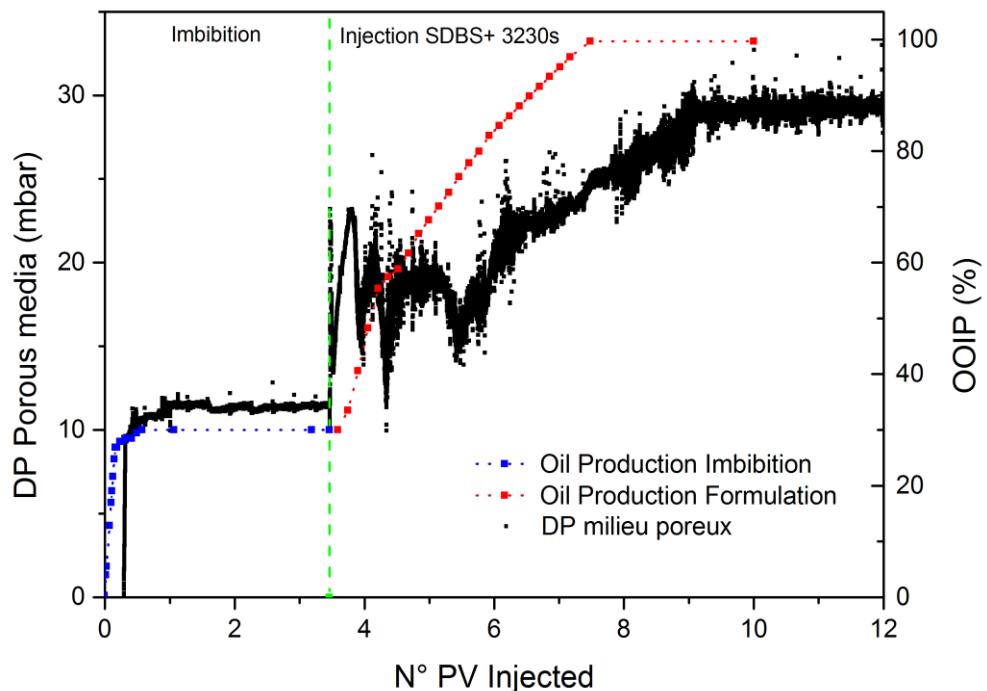


Figure 136 : Perte de charge dans le milieu poreux lors de la phase de l'imbibition et de l'injection de la formulation SDBS-HPAM 3230s (courbe noire). Ainsi que la production d'huile correspondante à chaque phase.

La figure 136 présente la perte de charge dans le milieu poreux lors de l'injection de la saumure et de la formulation. Lors de la phase de l'imbibition, la perte de charge augmente au début de l'injection de

la saumure du fait du déplacement de l'huile vers la sortie du poreux. La perte de charge se stabilise ensuite quand l'injection de la saumure ne permet plus de continuer la production d'huile. Cette phase d'injection permet de récupérer environ 30% d'huile initialement dans l'échantillon de roche.

Par la suite un front de la formulation SDBS-HPAM 3230s est injecté pour continuer la production d'huile. La perte de charge dans le milieu poreux augmente car la formulation déplace l'huile vers la sortie. Cette phase d'injection permet de produire l'huile piégée par les forces capillaires. La production est d'environ 98% de l'huile initialement en place.

Les photos des effluents collectés à la sortie du milieu poreux sont représentées sur la figure 137, la production d'huile commence à partir du tube #4 jusqu'au tube #29. Au-delà du tube #29, les effluents ne contiennent plus d'huile.

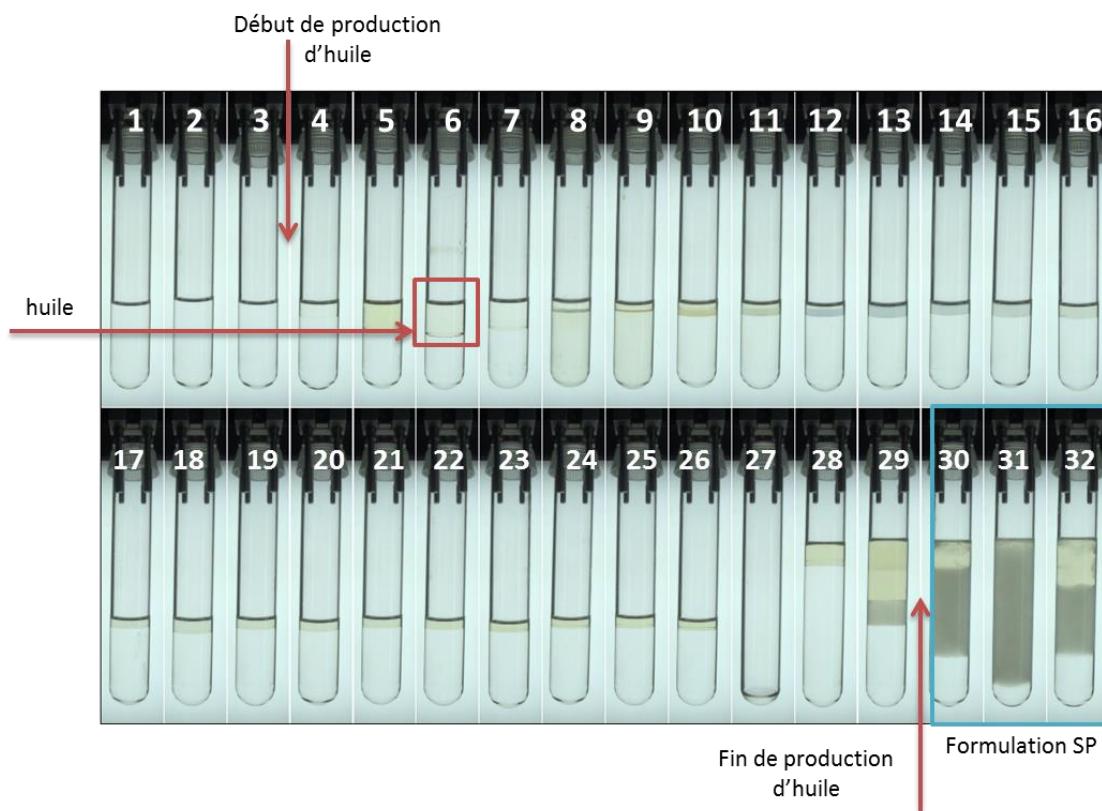


Figure 137 : Effluents récupérés à la sortie du milieu poreux lors de l'injection de la formulation SDBS+ HPAM 3230s. Les phases jaunes correspondent à l'huile.

Comme pour la formulation SDBS-HPAM 3230s, la formulation SDBS-HPAM 3630s permet de récupérer la totalité de l'huile présente initialement dans l'échantillon de roche.

La comparaison entre le traceur initial (S_w) et le traceur final (S_{or}) pour les deux expériences montre [figure 138] que les traceurs initial et final sont quasi-identiques. Cela sous-entend que l'échantillon de roche ne contient plus d'huile à la fin de l'expérience et que toute l'huile est récupérée lors de l'imbibition et l'injection des formulations SDBS-HPAM.

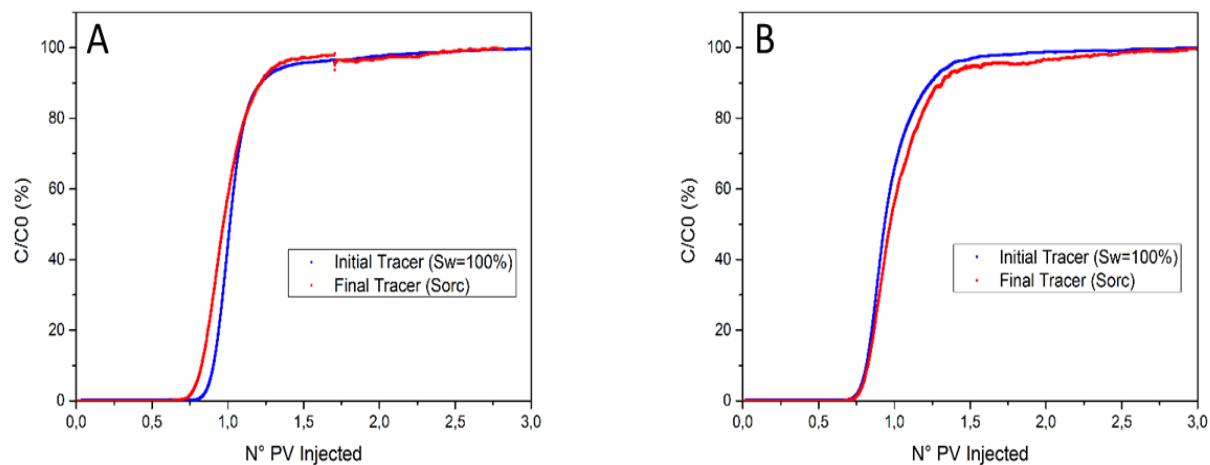


Figure 138 : Comparaison traceurs à Sw et Sorc pour les deux expériences de récupération d'huile. La figure A présente la comparaison des traceurs pour la formulation SDBS HPAM 3230s. La figure B présente la comparaison des traceurs pour la formulation SDBS HPAM 3630s

V.2.2.2 Influence de la longueur de la chaîne du polymère sur l'efficacité de la formulation SDBS-HPAM

Pour rappel, le choix d'injecter les formulations SDBS-HPAM 3230s et SDBS-HPAM 3630s (les deux formulations ont la même IFT) a été fait dans le but de regarder l'influence de la séparation entre le polymère et le surfactant au cours de l'écoulement. En effet, la formulation SDBS-HPAM 3230s présente une forte séparation entre le polymère et le surfactant en écoulement lors de l'injection de la formulation en milieu poreux. Tandis que la formulation SDBS- HPAM 3630s ne présente pas (ou peu) de séparation entre le polymère et le surfactant.

Dans un premier temps, nous allons comparer la production finale d'huile pour les deux formulations. Ensuite, nous regarderons les courbes de percée du polymère et du SDBS dans le but de vérifier la séparation de phase. Enfin, nous déterminerons l'influence de la longueur de la chaîne du polymère sur la rétention du polymère et l'efficacité des formulations.

Dans le tableau 50, nous comparons les valeurs de saturation en huile résiduelle finales (S_{Orc}) pour les trois expériences de récupération d'huile. Ces valeurs sont déterminées par la méthode volumétrique.

Tableau 50 : Comparaison de la saturation d'huile résiduelle finale (Sorc) pour les formulations de SDBS, SDBS+ HPAM 3230s et SDBS+ HPAM 3630s.

Formulation	S_{Orc} (%)
SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v	1.9
SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v, HPAM 3230s 2.5g/L	0.2
SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v, HPAM 3630s 2.5g/L	0.06

Les trois formulations SDBS, SDBS-HPAM 3230s et SDBS-HPAM 3630s permettent de récupérer la totalité de l'huile piégée par les forces capillaires après l'injection de la saumure. Les valeurs de saturation en huile résiduelles finales sont proches de zéro.

V.2.2.3 Comparaison des courbes de percée du SDBS et du polymère

L'efficacité d'une formulation est mesurée aussi par le volume de formulation nécessaire pour la récupération de la totalité de l'huile piégée après l'injection de la saumure.

Dans le chapitre IV, nous avons montré que la séparation de phase entre le polymère et le SDBS impacte la rétention de ce dernier dans le milieu poreux. Nous montrons par les figures 139 et 140 que même en présence d'huile dans la roche, en fonction de la longueur de la chaîne du polymère, on peut avoir une séparation de phase entre le SDBS et le HPAM. La séparation de phase entre le SDBS et le HPAM est moins importante dans le cas de la formulation SDBS HPAM 3630s [Figure 140] que pour la formulation SDBS HPAM 3230s [Figure 139].

Plus la quantité du SDBS retenue dans la roche est grande, plus le volume de formulation nécessaire pour récupérer la totalité de l'huile augmente.

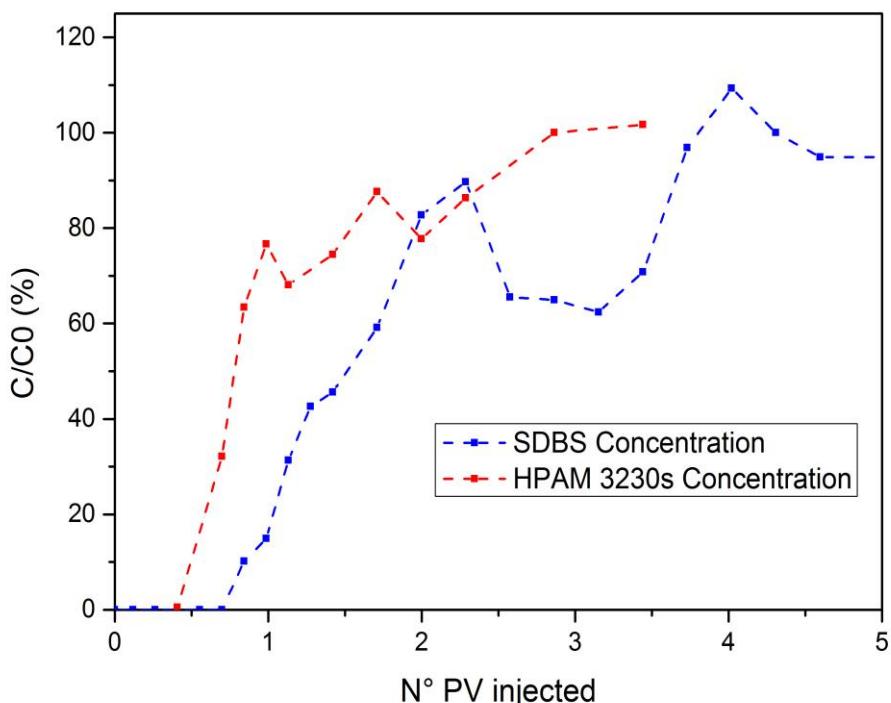


Figure 139 : Comparaison des courbes de percée du SDBS et du HPAM 3230s

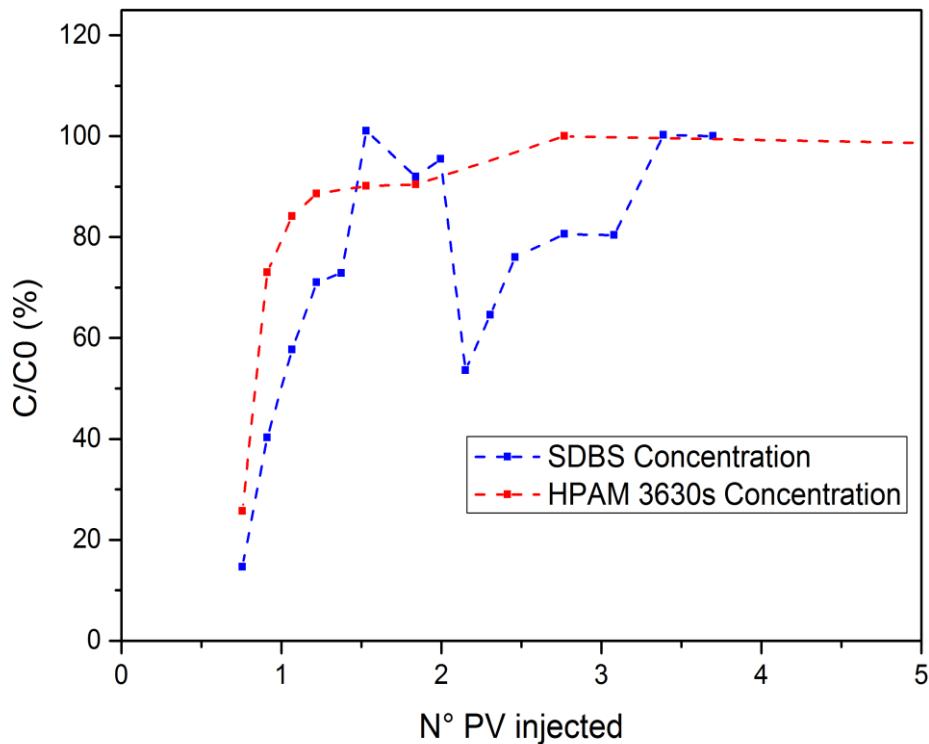


Figure 140: Comparaison des courbes de percée du SDBS et du HPAM 3630s

Dans ce sens, nous avons mesuré la rétention du SDBS pour chacune des trois expériences, et nous avons comparé le volume de formulation nécessaire pour atteindre la saturation en huile résiduelle finale [Figure 141].

La rétention du SDBS dans le cas diphasique est donnée dans le tableau 51.

Tableau 51 : Comparaison rétention du SDBS ainsi que le volume nécessaire pour atteindre les 100 OOIP pour les formulations SDBS, SDBS+ HPAM 3230s et SDBS+ HPAM 3630s

Formulation	Rétention diphasique (mg/g)	N° VP pour atteindre la S_{orc}
SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v/v	7.4	6
SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v/v HPAM 3230s 2.5g/L	4.6	4
SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v/v HPAM 3630s 2.5g/L	3.2	3.4

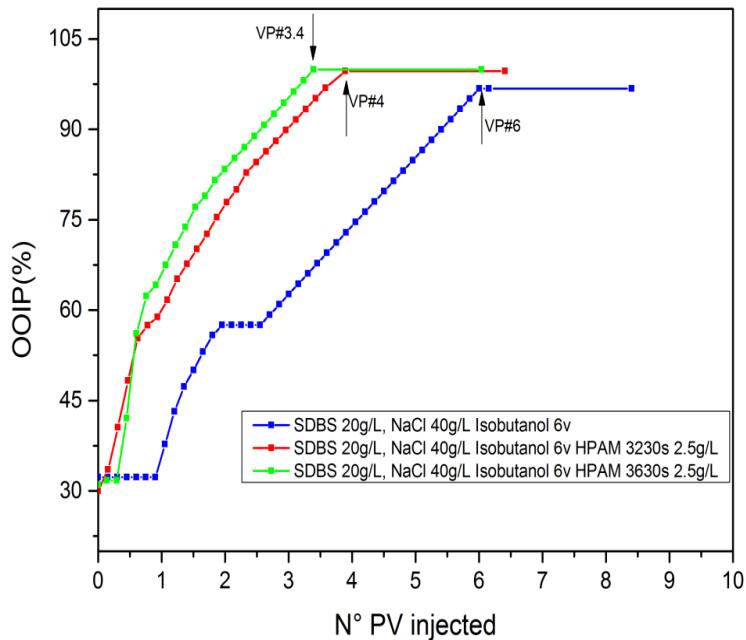


Figure 141 : Comparaison du volume de formulation nécessaire pour atteindre 100 % OOIP pour les formulations SDBS, SDBS + HPAM 3230s et SDBS + HPAM 3630s.

La rétention du SDBS dans le milieu poreux en présence de polymère est inférieure à celle sans polymère d'autant plus que la longueur de la chaîne du polymère est grande.

Le volume de formulation nécessaire pour atteindre la saturation d'huile résiduelle finale diminue avec la diminution de la rétention du SDBS donc avec la présence de polymère [Figure 141].

V.2.2.4 Résumé injection SDBS-HPAM pour la production d'huile

Les formulations SDBS-HPAM permettent de récupérer la totalité de l'huile piégée dans les échantillons de roche. L'efficacité de ces formulations est mesurée par la rétention du SDBS et le volume nécessaire pour atteindre la saturation d'huile résiduelle finale.

Lors de l'écoulement en milieu poreux en présence d'huile, la séparation entre le SDBS et le polymère est plus grande dans le cas de la formulation SDBS-HPAM 3230s, ce résultat est conforme avec les résultats obtenus en monophasique (absence d'huile).

Ainsi, la rétention du SDBS est moins importante lors de l'injection de la formulation SDBS-HPAM 3630s comparé la formulation SDBS-HPAM 3230s. Par conséquent, le volume nécessaire pour la production d'huile dans le cas de la formulation SDBS-HPAM 3630s est moins important.

V.2.3 Injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L

Pour rappel, l'injection de l'AOT à des faibles taux de cisaillement conduit au bouchage du milieu poreux. Dans cette partie, nous regarderons l'influence de l'injection d'une formulation qui bouche sur la récupération d'huile. L'échantillon de roche est saturé initialement avec une saumure de NaCl 2.8g/L. l'huile utilisée dans le cas de l'AOT est l'Heptane. Dans le tableau 52, nous présentons les saturations résiduelles en eau et en huile respectivement après le drainage et l'imbibition.

Tableau 52 : caractéristiques roche utilisée pour la récupération d'huile pour la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L

Formulation	S_w (mL)	S_{wi} (%)	OOIP (mL)	S_{Or} (%)
AOT 5g/L NaCl 2.8g/L	23.7	57	10.1	32

V.2.3.1 Production d'huile additionnelle par l'injection de la formulation d'AOT

La phase d'imbibition effectuée avec une saumure de NaCl 2.8g/L à une vitesse d'injection de 5 mL/h permet de récupérer 25% d'huile initialement en place (OOIP), comme on peut le voir sur la figure 142. Lors de récupération tertiaire, un long slug de la formulation AOT est injecté dans le milieu poreux dans le but de produire l'huile piégée par les forces capillaires. Contrairement à ce à quoi on pouvait s'attendre vu la rétention de l'AOT sur le Bentheimer aux faibles taux de cisaillement lors de l'expérience d'injectivité de la formulation, la production d'huile reprend et la formulation permet de récupérer jusqu'à 97% de OOIP.

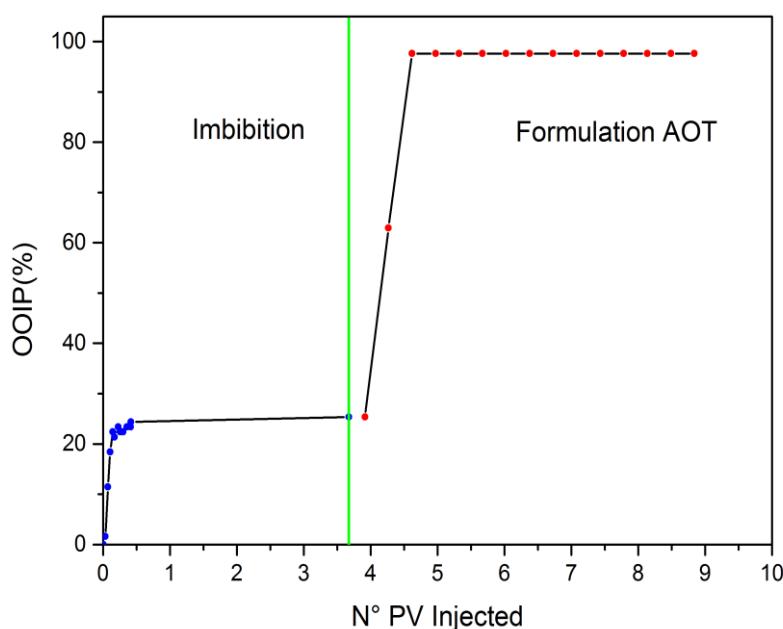


Figure 142 : Production de l'huile par waterflood et par l'injection de la formulation de l'AOT.

Cependant, il est intéressant de regarder la perte de charge dans le milieu poreux lors de l'injection de la formulation. La figure 143 présente la perte de la charge dans le milieu poreux lors de l'injection de l'AOT. La perte de charge augmente au début de l'injection pour diminuer à environ 1VP injecté. Cette diminution correspond à la sortie d'huile du milieu poreux. Une fois la production d'huile finie, la perte de charge dans le milieu poreux augmente sans jamais se stabiliser du fait de la rétention de l'AOT dans la roche.

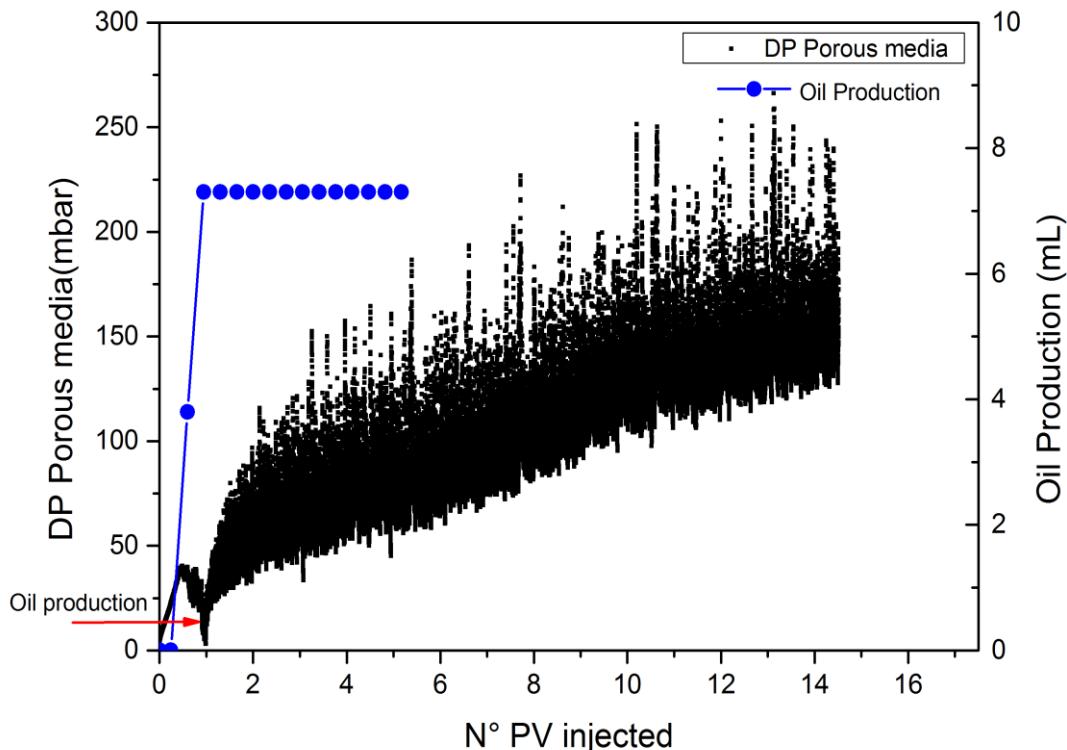


Figure 143 : Production d'huile et perte de charge dans le milieu poreux lors de l'injection de la formulation de l'AOT.

Si on ne s'intéresse qu'à la phase de production de l'huile à savoir après l'injection de 1 PV de formulation [Figure 144], la perte de charge à la fin de la production d'huile est de quelques mbar (>10 mbar). Cependant, en se basant seulement sur ces données, on ne peut conclure si la production d'huile vient de la diminution de la tension interfaciale due à la présence de l'AOT dans la formulation ou bien à l'augmentation de la perte de charge dans le milieu poreux due à la rétention de l'AOT.

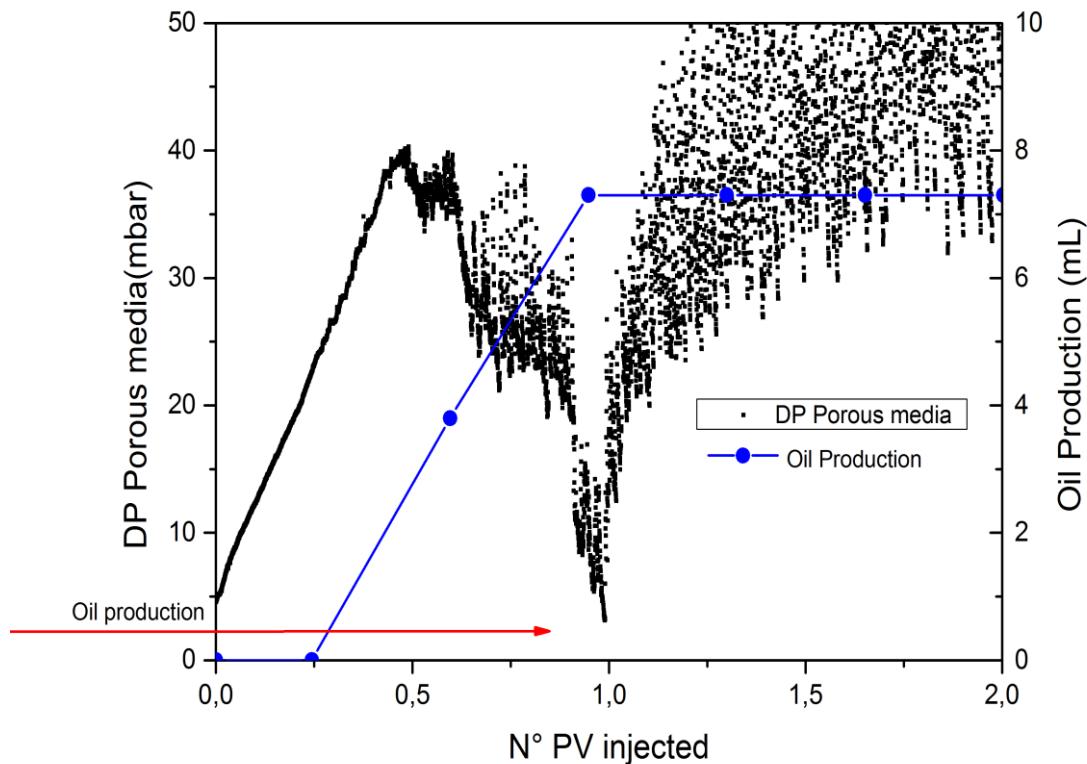


Figure 144 : Production d'huile et perte de charge dans le poreux lors de l'injection de l'AOT pour des volumes injectés inférieurs à 2PV. Le volume d'huile produit présenté dans ce graphe (7.5 mL) correspond à 100% OOIP

L'expérience de l'injection de l'AOT dans un milieu poreux pour la production d'huile montre que même une formulation qui conduit à un bouchage lors de l'injection monophasique permet de récupérer 100% de OOIP. Cependant, ces formulations ne peuvent être injectées telles qu'elles sont sur champs car elles conduisent à des pertes de charge très élevées dépassant les pressions limites de fonctionnement des pompes. Ainsi, pour injecter de telles formulations, il est nécessaire d'améliorer l'injectivité de ces formulations.

V.3 Conclusions sur les expériences de récupération d'huile

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des expériences d'injection des formulations EOR en présence d'huile dans les milieux poreux dans le but de déterminer leur efficacité.

Pour ce faire, nous avons sélectionné quatre formulations sur les critères présentés dans le tableau 45. L'objectif est de comparer l'efficacité des formulations de SDBS et SDBS-HPAM et de regarder l'influence de la séparation de phase sur la récupération d'huile.

Nous avons regardé également l'efficacité d'une formulation extrême qui conduit à un bouchage du milieu poreux.

- Les formulations SDBS ; SDBS-HPAM 3230s et SDBS-HPAM 3630s permettent de récupérer la totalité de l'huile piégée par les forces capillaires à la fin de l'étape de l'injection de l'eau (Sor). Comme pour les expériences monophasiques, les dosages des effluents récupérés à la sortie du milieu poreux montrent une séparation de phase entre le SDBS et le polymère. Cette séparation est beaucoup plus importante dans le cas de la formulation SDBS-HPAM 3230s que dans la formulation SDBS-HPAM 3630s. La rétention du SDBS est moins importante lors de l'injection de la formulation en présence du HPAM 3630s, puis a tendance à augmenter avec le HPAM 3230s et encore plus avec le SDBS seul. Par conséquent, le volume nécessaire pour atteindre la saturation résiduelle en huile finale dépend de la rétention du SDBS. Plus cette dernière est importante, plus le volume est grand.
- La formulation de l'AOT permet aussi de récupérer la totalité de l'huile piégée après l'injection de la saumure. Cependant, à ce stade, on ne peut pas conclure avec certitude sur le mécanisme du procédé. En effet, la production d'huile viendrait soit de l'efficacité de la formulation (baisse de l'IFT) soit de l'augmentation de la perte de charge due à la rétention des vésicules de l'AOT dans le milieu poreux. De plus, des expériences en cailloux plus longs sont nécessaires pour vérifier l'absence de colmatage.



Conclusions générales et perspectives

Chapitre VI. Conclusions générales et perspectives

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le contexte de la récupération assistée du pétrole, notamment l'injection des surfactants et des polymères dans le but de récupérer l'huile piégée dans le réservoir. Les tensioactifs permettent de remobiliser le pétrole piégé dans les pores en réduisant la tension de surface entre l'eau et l'huile donc les forces capillaires. Les polymères quant à eux permettent un meilleur balayage du réservoir en agissant sur l'augmentation de la viscosité des eaux d'injection. L'injection de ces deux espèces chimiques en même temps est parfois nécessaire. Cependant dans la plupart des cas, les systèmes de tensioactifs formant des microémulsions de type WIII (faible tension de surface de l'ordre de 10^{-3} mN/m) avec de l'huile sont instables à cause de la concentration élevée en saumure, de la diminution de la solubilité des tensioactifs ou parce que les systèmes deviennent instables en présence de polymère.

L'instabilité des formulations EOR se manifeste généralement par une séparation de phase de la formulation qui se produit sous certaines conditions de concentrations et de température. La compréhension de ces phénomènes d'instabilités est indispensable pour le choix des formulations EOR à injecter dans le réservoir. **Les questions centrales que nous cherchons à résoudre sont les suivantes : Pouvons-nous injecter des formations qui démixent à l'équilibre ? Est-ce que toutes les formulations stables à l'équilibre sont injectables ? Faut-il se limiter à injecter des systèmes polymères surfactants qui n'ont pas d'interactions ?**

Pour répondre à ces questions, nous avons étudié différentes formulations EOR à base de tensioactifs : SDS, AOT et SDBS en se plaçant dans les conditions réservoirs (Concentration en surfactant et en sel). La stabilité de ces formulations est fortement influencée par la présence de vésicules dans les systèmes. Ainsi, le SDS ne forme pas de vésicules en présence du sel, le système est transparent et stable. L'AOT forme des vésicules de l'ordre de 200nm, la taille de ces dernières dépend de la méthode de préparation. Cependant, un état d'équilibre semble avoir lieu après quelques jours. Le système AOT est thermodynamiquement stable. Enfin, le SDBS forme des vésicules de l'ordre du μm au-delà d'une certaine concentration en sel. La taille des vésicules ne dépend pas de la méthode de préparation, le système est aussi thermodynamiquement stable.

L'étude de l'influence de l'ajout du polymère sur la stabilité des formulations a été le deuxième objectif dans la partie de la caractérisation des formulations EOR. Le polymère est un agent floculant des vésicules. Cela sous-entend que dans le cas du SDS, la formulation reste stable est transparente même après l'ajout du polymère. Cependant, les vésicules formées par le SDBS et l'AOT sont flocculées par le polymère d'où la séparation de phase de la formulation.

A travers des différents diagrammes de phase effectués, nous avons montré que pour limiter la démixtion il faut :

- ✓ Diminuer la salinité de la formulation afin d'éviter la formation des vésicules,

Conclusions générales et perspectives

- ✓ Diminuer la concentration en polymère,
- ✓ Augmenter la concentration du SDBS.

Toutefois la question d'injectivité demeure et n'est pas de façon évidente tranchée par les études précédentes.

Pour cela nous avons étudié l'injection des formulations EOR dans les milieux poreux. En premier lieu, ces formulations ont été injectées dans des micromodèles. Les résultats de ces injections nous ont permis d'adapter les injections dans les échantillons de roche.

La formulation du SDS dans les conditions de WIII étudiée dans cette thèse ne forme pas de vésicules. Les expériences d'injection du SDS dans le milieu poreux ont montré que l'injection de la formulation n'entraîne pas une augmentation de la perte de charge dans le poreux. La rétention du SDS est réversible, en effet, l'injection d'une eau de chasse au même taux de cisaillement que la formulation permettrait de récupérer le SDS retenu dans le roche.

L'ajout du polymère dans la formulation du SDS à une concentration de 2.5 g/L n'a aucun effet sur le comportement de la formulation en volume, cette dernière reste stable.

Les expériences d'écoulement dans les roches ont montré que l'injection des formulation HPAM – SDS n'entraînent pas non plus d'augmentation de la perte de charge dans le poreux ni de séparation de phase, le SDS et le polymère ont la même vitesse de propagation dans le poreux. Les valeurs de pertes de charges sont conformes à la loi de Darcy, l'augmentation en viscosité de la solution se traduit par une augmentation de la perte de charge au cours de l'écoulement dans la même proportion.

La formulation d'AOT est un système thermodynamique. Dans les conditions de concentration de WIII, le système forme des vésicules dont le diamètre est de l'ordre de 200nm. Sous cisaillement entre 1 et 90 s^{-1} , l'AOT forme des agrégats dont la taille est de l'ordre d'une dizaine de microns ce qui comparable avec la distance entre les pores dans une roche.

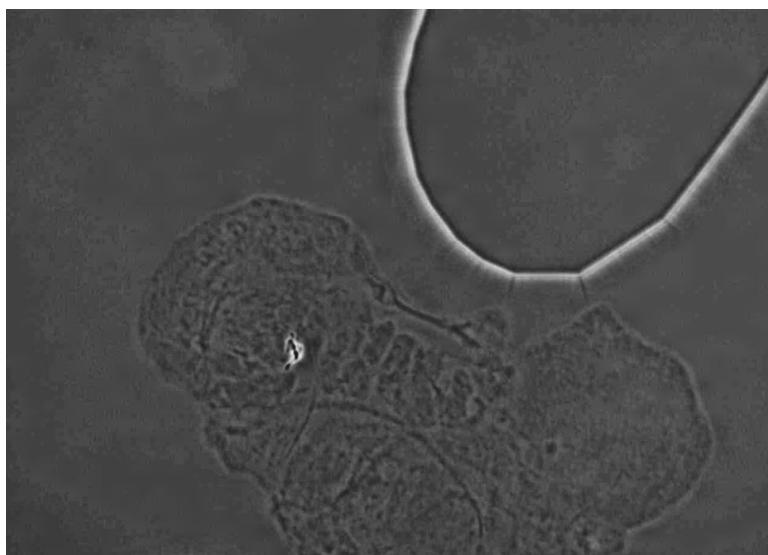


Figure 145 : Agrégats formés par l'AOT à un taux de cisaillement de 3 s^{-1} . La taille de l'agrégat est supérieure à $50\mu\text{m}$.

Conclusions générales et perspectives

L'injection de l'AOT dans les roches de fortes perméabilités pour des vitesses d'injection de l'ordre de 1 pied / jour sous des taux de cisaillement moyen entre 2 s^{-1} (Bentheimer) et 17 s^{-1} conduit à un bouchage certain du milieu poreux.

L'injection de l'AOT dans les roches à faibles perméabilités (Fontainebleau), sous des taux de cisaillement de l'ordre de 100 s^{-1} semble ne pas conduire au bouchage du poreux.

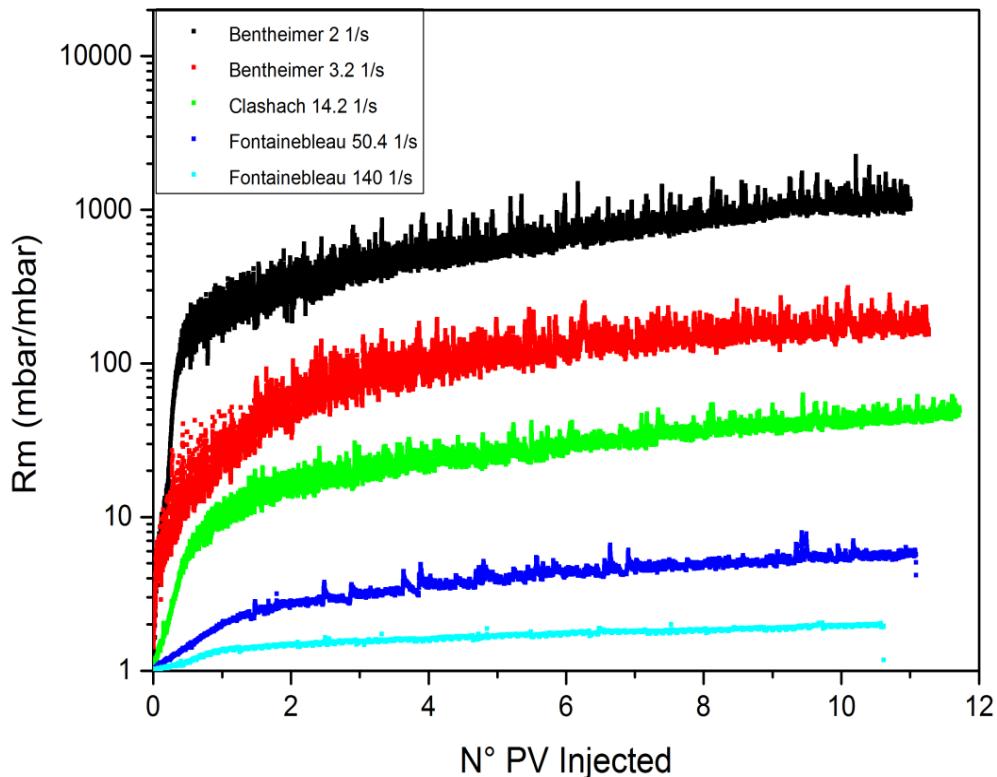


Figure 146 : Comparaison du R_m lors de l'injection de la formulation de l'AOT pour différents types de grès

Toutefois, le R_m observé n'est toujours pas stable (de l'ordre de 2) et l'AOT reste encore piégé dans les pores même après l'injection de 10 PV de formulation. Il semble logique de questionner l'injectivité de l'AOT dans les roches de faible perméabilité. Pour être certain de ne pas boucher le milieu poreux, il faudrait réaliser des corefloods sur des cailloux plus longs.

Il peut sembler bizarre que le gel se forme à 140 s^{-1} alors que les expériences de microscopie ne montrent pas d'agrégats au-delà de 90 s^{-1} . Nous pensons que la formation possible de ces agrégats provient de l'hétérogénéité de cisaillement dans la roche.

Par la suite, nous avons montré que l'injection d'une eau de chasse permet de déboucher le milieu poreux. Cependant, il faut monter à des taux de cisaillement très élevés pour casser les agrégats et déboucher le milieu poreux. Ces conditions d'injection ne peuvent pas être adaptées au procédé car elles conduisent à des pertes de charge très élevées dépassant les pressions limites de fonctionnement

Conclusions générales et perspectives

des pompes. Ainsi, pour déboucher un milieu poreux ayant subi préalablement un traitement à l'AOT, nous avons montré que l'injection d'un bouchon de HPAM est une méthode efficace.

L'ajout du HPAM à la solution de l'AOT rend la formulation instable. En effet, l'AOT en présence de polymère est une solution flokulée et demixée.

L'injection d'une solution d'AOT-HPAM est beaucoup plus facilement injectable que la formulation de AOT seule. Pour un taux de cisaillement de 2 s^{-1} dans le poreux (Bentheimer), le Rm est instable et de l'ordre de 1000 après l'injection d'une dizaine de PV de formulation pour une formulation d'AOT en absence de polymère. Tandis qu'en présence de polymère HPAM, le Rm est stable et de l'ordre de 5.

Nous avons montré que l'injectivité de la formulation de l'AOT dépend de la concentration et de la longueur de la chaîne du polymère. Plus la concentration en polymère est élevée, plus le taux de cisaillement de bouchage diminue. Et plus la longueur de la chaîne du polymère est grande, plus le taux de cisaillement de bouchage est faible. Ainsi, pour avoir une meilleure injectivité de la formulation AOT en présence de polymère, il faut soit augmenter la concentration en polymère soit utiliser des polymères avec une plus grande longueur de chaîne.

L'AOT est le contre-exemple parfait à l'intuition commune. En effet, La phase stable à l'équilibre (AOT seul) bouche le poreux tandis que la phase instable et demixée (AOT+ Polymère) ne bouche pas le poreux.

Le troisième surfactant étudié est le SDBS. Tout comme le SDS, l'injection dans le micromodèle a montré que la formulation ne bouche pas le milieu poreux. L'injection de la formulation de SDBS dans la roche entraîne une légère augmentation de la perte de charge et une faible réduction de perméabilité dues à la rétention irréversible du SDBS dans certaines zones de la roche.

En présence de polymère, la formulation de SDBS est instable et démixe. Ces formulations sont injectables, la perte de charge dans le milieu poreux se stabilise après l'injection de moins de 2 PV de formulation SDBS-HPAM sous agitation. La rétention finale en polymère est identique à la rétention lors de l'injection en monophasique.

La rétention du SDBS diminue en présence de polymère HPAM. Cette diminution de la rétention est d'autant plus grande que la longueur de chaîne du polymère est grande. Cependant, le polymère et le SDBS peuvent ne pas avoir la même vitesse de propagation dans la roche en fonction de la longueur de la chaîne du polymère.

Pour la formulation SDBS-HPAM 3230s, une séparation de phase se produit entre le HPAM et le SDBS ce qui conduit à l'augmentation de la rétention du SDBS. Pour rappel, ces expériences ont été faites sur des roches de 10 cm de longueur. Ainsi, une expérience sur une roche de 30 cm serait nécessaire pour vérifier ce point important. Cette expérience va nous permettre de vérifier l'effet de la séparation de phase entre le HPAM et le SDBS dans les roches plus grandes.

Si l'expérience montre que le système est injectable dans ces conditions (30cm), cela montrerait que les formulations instables peuvent être injectées à l'échelle du réservoir.

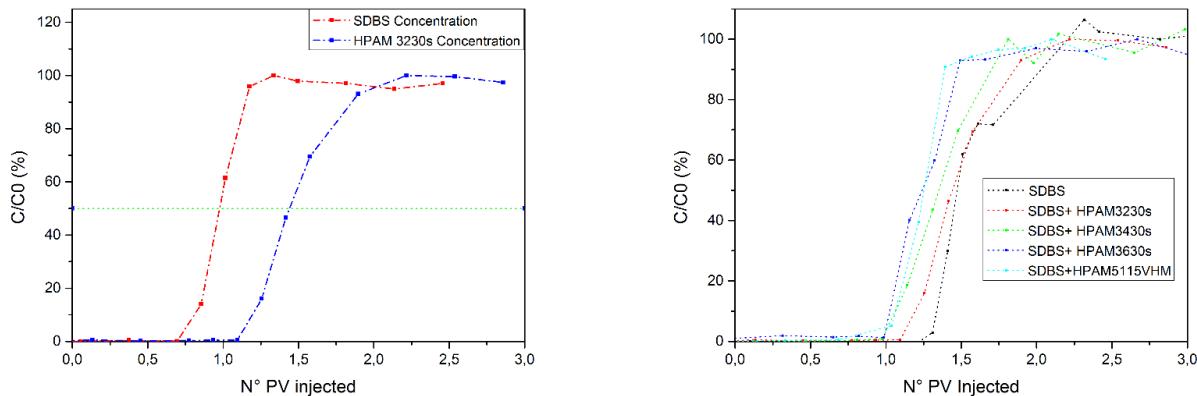


Figure 147 : La figure à droite montre la diminution de la rétention du SDBS en présence de polymère. Cette diminution est d'autant plus importante que la longueur de chaîne est grande. La figure à gauche montre que pour la formulation HPAM 3230s, une séparation de phase se produit entre le polymère et le SDBS conduisant à l'augmentation de la rétention du SDBS.

Suite à la caractérisation des formulations EOR dans le chapitre II, leur injection en milieu poreux dans le chapitre III, le lien entre les propriétés macroscopique de la solution (Volume) et l'impact de ces propriétés à l'échelle microscopique au cours de l'écoulement de ces formulations dans un milieu confiné est mieux compris.

Pour aller plus loin et faire encore un pas vers l'application finale, nous avons injecté certaines formulations afin d'évaluer leur efficacité sur la production d'huile. Cette efficacité est basée sur la capacité de ces formulations à récupérer plus au moins d'huile en place mais aussi la rétention des produits chimiques dans la roche.

Les formulations SDBS et SDBS-HPAM permettent de récupérer la totalité de l'huile piégée dans les échantillons de roche. L'efficacité de ces formulations est mesurée par la rétention du SDBS et le volume nécessaire pour atteindre la saturation d'huile résiduelle finale.

Lors de l'écoulement en milieu poreux, la séparation entre le SDBS et le polymère est plus grande dans le cas de la formulation SDBS-HPAM 3230s, ce résultat est conforme aux résultats obtenus en monophasique. Ainsi, la rétention du SDBS est moins importante lors de l'injection de la formulation SDBS - HPAM 3630s que pour la formulation SDBS - HPAM 3230s. Par conséquent, le volume nécessaire pour la production d'huile dans le cas de la formulation SDBS-HPAM 3630s est moins important.

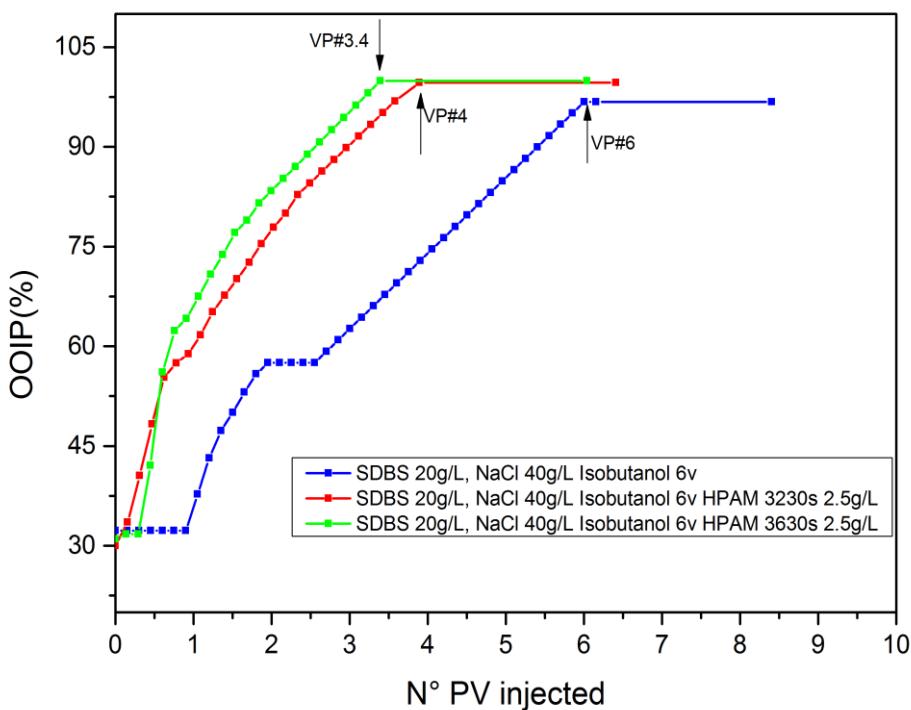


Figure 148 : Comparaison de la production d'huile en fonction de la longueur de la chaîne du polymère. Le volume de formulation nécessaire pour récupérer la totalité de l'huile est moins important qu'en absence de polymère. En présence de polymère, plus la longueur de chaîne est grande, plus la rétention du SDBS diminue conduisant ainsi à un volume de formulation plus petit pour récupérer la totalité de l'huile.

L'expérience de l'injection de l'AOT dans un milieu poreux pour la production d'huile montre que même une formulation qui conduit à un bouchage lors de l'injection monophasique permet de récupérer 100% de l'OOIP. Cependant, ces formulations ne peuvent être injectées telles qu'elles sont sur champs car elles conduisent à des pertes de charge très élevées dépassant les pressions limites de fonctionnement des pompes. Ainsi, il est important d'améliorer les stratégies d'injection pour ce genre de formulations.

En effet, il serait très intéressant de déterminer le volume de formulation nécessaire pour récupérer la totalité de l'huile sans conduire au bouchage de la roche. L'injection de l'AOT sera suivie d'un bouchon de polymère permettant de pousser l'AOT vers la sortie du milieu poreux. Notons que pour fonctionner cette stratégie dans une roche nécessite l'envoi de volumes successifs de polymères et de surfactant. Un volume trop important d'AOT pourrait de façon irrémédiable boucher la roche.

Ces volumes pourraient être déterminés soit par simulation ou bien par des expériences sur des roches plus petites permettant de réduire le temps d'expériences des corefloods et de tester plusieurs volumes de pores injectés.

Conclusions générales et perspectives

En résumé, les résultats principaux de cette thèse montrent que la nature démixée ou pas d'une formulation surfactant-polymère n'est pas directement reliée à la possibilité de l'injecter dans des roches. Les courbes de rhéologie (notamment des courbes qui ont des évolutions temporelles longues) et les expériences en microfluidiques sont de bien meilleurs tests rapides.

Les perspectives de ce travail de thèse concernent l'étude dans des cailloux de plus grande taille, des simulations numériques pour permettre de valider ou pas les stratégies d'injection que nous avons émises.

Pour aller plus loin, l'étude du comportement de telles formulations en écoulement dans des roches présentant des hétérogénéités en termes de porosité et perméabilité permettra de continuer à se rapprocher des conditions d'application.

Bibliographie

- [1] Tout savoir sur le pétrole | IFPEN.<https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/energies-fossiles/tout-savoir-petrole>, consulté 7 septembre 2020.
- [2] bp global. Oil | Energy economics | Home.<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/oil.html>, consulté 7 septembre 2020.
- [3] Trushenski S.P. MICELLAR FLOODING : SULFONATE–POLYMER INTERACTION, 555-575. DOI: 10.1016/B978-0-12-641750-0.50022-0.
- [4] Trushenski S.P., Dauben D.L., Parrish D.R. Micellar Flooding - Fluid Propagation, Interaction, and Mobility, *Society of Petroleum Engineers Journal*, 2013, **14**, 06, 633-645. DOI: 10.2118/4582-PA.
- [5] Pope G.A., Tsaur K., Schechter R.S., Wang B. The Effect of Several Polymers on the Phase Behavior of Micellar Fluids, *Society of Petroleum Engineers Journal*, 2013, **22**, 06, 816-830. DOI: 10.2118/8826-PA.
- [6] Yang C.Z. Adjustment of Surfactant/Polymer Interaction in Surfactant/Polymer Flooding With Polyelectrolytes. *SPE Enhanced Oil Recovery Symposium*. *SPE Enhanced Oil Recovery Symposium*, 1986-04-20, Tulsa, Oklahoma. Society of Petroleum Engineers, 2013.
- [7] Szabo M.T. The Effect of Sulfonate/Polymer Interaction on Mobility Buffer Design, *Society of Petroleum Engineers Journal*, 2013, **19**, 01, 5-14. DOI: 10.2118/6201-PA.
- [8] Rapport interne IFPEN. IFPEN.
- [9] Taugbøl K., van Ly T., Austad T. Chemical flooding of oil reservoirs 3. Dissociative surfactant-polymer interaction with a positive effect on oil recovery, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, **103**, 1-2, 83-90. DOI: 10.1016/0927-7757(95)03233-4.
- [10] Austad T., Taugbøl K. Chemical flooding of oil reservoirs 2. Dissociative surfactant-polymer interaction with a negative effect on oil recovery, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, **103**, 1-2, 73-81. DOI: 10.1016/0927-7757(95)03232-3.
- [11] Baviere M. *Basic concepts in enhanced oil recovery processes*. Elsevier Applied Science, London, 1991, xiv, 412.
- [12] Thomas S. Enhanced Oil Recovery - An Overview, *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, 2008, **63**, 1, 9-19. DOI: 10.2516/ogst:2007060.
- [13] Alvarado V., Manrique E. Enhanced Oil Recovery : An Update Review, *Energies*, 2010, **3**, 9, 1529-1575. DOI: 10.3390/en3091529.
- [14] Ronald E.Terry. *Enhanced oil recovery*.
- [15] Puerto M., Hirasaki G.J., Miller C.A., Barnes J.R. Surfactant Systems for EOR in High-Temperature, High-Salinity Environments, *SPE Journal*, 2013, **17**, 01, 11-19. DOI: 10.2118/129675-PA.
- [16] Kaiser A., Curren M., Parmenter D., Mahmoudkhani A., Wylde J. A New Class of Renewable Surfactants for Chemical Enhanced Oil Recovery. DOI: 10.2118/181290-MS.
- [17] Andrianov A., Farajzadeh R., Mahmoodi Nick M., Talanana M., Zitha P.L. J. Immiscible Foam for Enhancing Oil Recovery : Bulk and Porous Media Experiments, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**, 5, 2214-2226. DOI: 10.1021/ie201872v.
- [18] R. L. Schmidt, and P. B. Venuto L. W. Lake. A Niche for Enhanced Oil Recovery in the 1990s, January 1992.

Références

- [19] Thomas A., Gaillard N., Favero C. Some Key Features to Consider When Studying Acrylamide-Based Polymers for Chemical Enhanced Oil Recovery, *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, 2012, **67**, 6, 887-902. DOI: 10.2516/ogst/2012065.
- [20] Thomas A. *Essentials of Polymer Flooding Technique*. Wiley, 2019.
- [21] Zaitoun A., Kohler N. The Role of Adsorption in Polymer Propagation Through Reservoir Rocks. DOI: 10.2118/16274-MS.
- [22] Willhite G.P., Dominguez J.G. MECHANISMS OF POLYMER RETENTION IN POROUS MEDIA, 511-554. DOI: 10.1016/B978-0-12-641750-0.50021-9.
- [23] Sugar A., Serag M.F., Torrealba V.A., Buttner U., Habuchi S., Hoteit H. Visualization of Polymer Retention Mechanisms in Porous Media Using Microfluidics. DOI: 10.2118/200557-MS.
- [24] Huh C., Lange E.A., Cannella W.J. Polymer Retention in Porous Media. DOI: 10.2118/20235-MS.
- [25] Okamoto Y. Adsorption of polymers, Yu. S. Lipatov and L. M. Sergeeva, John Wiley & Sons, 1974, New York, 177 pp. \$20.00, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 1975, **13**, 5, 315-316. DOI: 10.1002/pol.1975.130130515.
- [26] Kamal M.S., Sultan A.S., Al-Mubaiyedh U.A., Hussein I.A. Review on Polymer Flooding : Rheology, Adsorption, Stability, and Field Applications of Various Polymer Systems, *Polymer Reviews*, 2015, **55**, 3, 491-530. DOI: 10.1080/15583724.2014.982821.
- [27] Dawson R., Lantz R.B. Inaccessible Pore Volume in Polymer Flooding, *Society of Petroleum Engineers Journal*, 2013, **12**, 05, 448-452. DOI: 10.2118/3522-PA.
- [28] Liauh, W. C., Duda, J. L., & Klaus, E. E. An Investigation Of The Inaccessible Pore Volume Phenomena, 1979, January 1.
- [29] Al-Hajri S., Mahmood S.M., Akbari S., Abdulelah H., Yekeen N., Sarah N. Experimental investigation and development of correlation for static and dynamic polymer adsorption in porous media, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, **189**, 106864. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106864.
- [30] Christophe COTTIN. *Drainage dans des micromodèles de milieux poreux Application à la récupération assistée du pétrole*. Thèse de doctorat à l'université de Bordeaux, 2010.
- [31] Marie Moire. *Etude des propriétés interfaciales eau/huile/tensioactifs par microfluidique : application à l'EOR chimique*. IFPEN, 2015.
- [32] Yannick Peysson, Daniela Bauer, Olga Vizika Souhail Youssef. Capillary desaturation curve prediction using 3d microtomography images, 16-21 August, 2015.
- [33] Salter S.J. Criteria for Surfactant Selection in Micellar Flooding. DOI: 10.2118/14106-MS.
- [34] James J.Sheng. *Enhanced Oil Recovery Field Case Studies: Chapter 5. Surfactant–Polymer Flooding*, 2013.
- [35] Reed R. L., Healy R. N. *SOME PHYSICOCHEMICAL ASPECTS OF MICROEMULSION FLOODING : A REVIEW*.
- [36] F. Puisieux and M. Seiller. *Galenica 5 : les systèmes dispersés ; I : Agents de surface et émulsions*, ©1983.
- [37] Prouvost L., Pope G.A., Rouse B. Microemulsion Phase Behavior : A Thermodynamic Modeling of the Phase Partitioning of Amphiphilic Species, *Society of Petroleum Engineers Journal*, 2013, **25**, 05, 693-703. DOI: 10.2118/12586-PA.
- [38] Salager J.-L., Forgiarini A.M., Márquez L., Manchego L., Bullón J. How to Attain an Ultralow Interfacial Tension and a Three-Phase Behavior with a Surfactant Formulation for Enhanced Oil Recovery : A Review. Part 2. Performance Improvement Trends from Winsor's Premise to

Références

- Currently Proposed Inter- and Intra-Molecular Mixtures, *Journal of surfactants and detergents*, 2013, **16**, 631-663. DOI: 10.1007/s11743-013-1485-x.
- [39] Huh C. Interfacial tensions and solubilizing ability of a microemulsion phase that coexists with oil and brine, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1979, **71**, 2, 408-426. DOI: 10.1016/0021-9797(79)90249-2.
- [40] Bazin B., Morvan M., Douarche F., Tabary R. An Integrated Workflow for Chemical EOR Pilot Design. DOI: 10.2118/129865-MS.
- [41] Hong S.A., Bae J.H., Lewis G.R. An Evaluation of Lignosulfonate as a Sacrificial Adsorbate in Surfactant Flooding, *SPE Reservoir Engineering*, 2013, **2**, 01, 17-27. DOI: 10.2118/12699-PA.
- [42] Tay A., Oukhemanou F., Wartenberg N., Moreau P., Guillon V., Delbos A., Tabary R. Adsorption Inhibitors : A New Route to Mitigate Adsorption in Chemical Enhanced Oil Recovery. DOI: 10.2118/174603-MS.
- [43] Wang D., Maubert M., Pope G.A., Liyanage P.J., Jang S.H., Upamali K.A. N., Chang L., Tagavifar M., Sharma H., Ren G., Mateen K., Ma K., Bourdarot G., Morel D. Reduction of Surfactant Retention in Limestones Using Sodium Hydroxide, *SPE Journal*, 2019, **24**, 01, 92-115. DOI: 10.2118/194009-PA.
- [44] Surkalo H. Enhanced Alkaline Flooding, *Journal of Petroleum Technology*, 2013, **42**, 01, 6-7. DOI: 10.2118/19896-PA.
- [45] Garrett B.T., Krumrine P.H., van Kirk C.W. Alkaline Flooding-Design of a Low Cost, Portable Facility. DOI: 10.2118/11847-MS.
- [46] Olajire A.A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry : Prospects and challenges, *Energy*, 2014, **77**, 963-982. DOI: 10.1016/j.energy.2014.09.005.
- [47] Raffa P., Broekhuis A.A., Picchioni F. Polymeric surfactants for enhanced oil recovery : A review, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, **145**, 723-733. DOI: 10.1016/j.petrol.2016.07.007.
- [48] Gao P., Towler B. Investigation of polymer and surfactant-polymer injections in South Slattery Minnelusa Reservoir, Wyoming, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2011, **1**, 1, 23-31. DOI: 10.1007/s13202-010-0002-2.
- [49] Abhijit Samanta, Keka Ojha, Ashis Sarkar, and Ajay Mandal. Surfactant and surfactant-polymer flooding for enhanced oil recovery, September 30, 2011.
- [50] Shikha Sharma & Mohammad Kamil. Studies on the interaction between polymer and surfactant in aqueous solutions, Mai 2018, **vol. 25, pp. 294-299**.
- [51] Cabane B., Lindell K., Engström S., Lindman B. Microphase Separation in Polymer + Surfactant Systems †, *Macromolecules*, 1996, **29**, 9, 3188-3197. DOI: 10.1021/ma951526k.
- [52] Goddard E.D. Polymer/Surfactant Interaction : Interfacial Aspects, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **256**, 1, 228-235. DOI: 10.1006/jcis.2001.8066.
- [53] Hirasaki G. Interpretation Of Polymer-Surfactant Interactions On Flow Behavior., *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1981, January 1.
- [54] Azum N., Asiri A.M., Rub M.A., Al-Youbi A.O., Khan A. Thermodynamic aspects of polymer-surfactant interactions : Gemini (16-5-16)-PVP-water system, *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, **9**, S1660-S1664. DOI: 10.1016/j.arabjc.2012.04.015.
- [55] Chiou C.S., Kellerhals G.E. Polymer/Surfactant Transport in Micellar Flooding, *Society of Petroleum Engineers Journal*, 2013, **21**, 05, 603-612. DOI: 10.2118/9354-PA.

Références

- [56] Krumrine P.H., Falcone J.S. Surfactant, Polymer, and Alkali Interactions in Chemical Flooding Processes. DOI: 10.2118/11778-MS.
- [57] Nagarajan R. H.M.P. Surfactant-Polymer Interactions in Tertiary Oil Recovery., *Mittal K.L., Fendler E.J. (eds) Solution Behavior of Surfactants. Springer, Boston, MA*, 1982. DOI: 10.1007/978-1-4613-3494-1_44.
- [58] Cabane B., Duplessix R. Organization of surfactant micelles adsorbed on a polymer molecule in water : A neutron scattering study, *Journal de Physique*, 1982, **43**, 10, 1529-1542. DOI: 10.1051/jphys:0198200430100152900.
- [59] Siano D.B., Bock J. A polymer—microemulsion interaction : The coacervation model, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1982, **90**, 2, 359-372. DOI: 10.1016/0021-9797(82)90304-6.
- [60] J. Bibette, D. Roux and B. Pouliquen. Creaming of emulsions: the role of depletion forces induced by surfactant, *J. Phys. ii*, 1982.
- [61] P. Poulin. *Adhésion d'interfaces fluides et agrégation colloïdale dans les émulsions*. Université de Bordeaux I, 1995.
- [62] Julie Wolanin. *Étude des conditions d'adsorption des tensioactifs sur des surfaces représentatives des roches réservoirs: Application à l'GOR chimique*. IFPEN, 2018.
- [63] Christophe Kusina. *Behaviour, properties and structure of complex fluids upon spreading*. Paris: ESPCI-PSL, 2019.
- [64] K. Ananda, O.P. Yadav" and P.P. Singhb. Studies on the surface and thermodynamic properties of some surfactants in aqueous and water + 1,bdioxane solutions, *Colloids and Surfaces*, 1991, **55**.
- [65] Fukumoto A., Dalmazzone C., Frot D., Barré L., Noïk C. Investigation on Physical Properties and Morphologies of Microemulsions formed with Sodium Dodecyl Benzenesulfonate, Isobutanol, Brine, and Decane, Using Several Experimental Techniques, *Energy & Fuels*, 2016, **30**, 6, 4690-4698. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00595.
- [66] Safran S.A., Pincus P., Andelman D. Theory of spontaneous vesicle formation in surfactant mixtures, *Science (New York, N.Y.)*, 1990, **248**, 4953, 354-356. DOI: 10.1126/science.248.4953.354.
- [67] Cantù L., Corti M., Del Favero E., Raudino A. Vesicles as an equilibrium structure of a simple surfactant-water system, *Journal de Physique II*, 1994, **4**, 9, 1585-1604. DOI: 10.1051/jp2:1994219.
- [68] Hervé P., Roux D., Bellocq A.-M., Nallet F., Gulik-Krzywicki T. Dilute and concentrated phases of vesicles at thermal equilibrium, *Journal de Physique II*, 1993, **3**, 8, 1255-1270. DOI: 10.1051/jp2:1993196.
- [69] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 1991.
- [70] Leon, Bonn, Meunier, Al-Kahwaji, Greffier, Kellay. Coupling between flow and structure for a lamellar surfactant phase, *Physical review letters*, 2000, **84**, 6, 1335-1338. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.1335.
- [71] Wyart M., Cates M.E. Discontinuous shear thickening without inertia in dense non-Brownian suspensions, *Physical review letters*, 2014, **112**, 9, 98302. DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.098302.
- [72] Mari R., Seto R., Morris J.F., Denn M.M. Shear thickening, frictionless and frictional rheologies in non-Brownian suspensions, *Journal of Rheology*, 2014, **58**, 6, 1693-1724. DOI: 10.1122/1.4890747.

Références

- [73] Comtet J., Chatté G., Niguès A., Bocquet L., Siria A., Colin A. Pairwise frictional profile between particles determines discontinuous shear thickening transition in non-colloidal suspensions, *Nature communications*, 2017, **8**, 15633. DOI: 10.1038/ncomms15633.
- [74] Ovarlez G., Vu Nguyen Le A., Smit W.J., Fall A., Mari R., Chatté G., Colin A. Density waves in shear-thickening suspensions, *Science advances*, 2020, **6**, 16, eaay5589. DOI: 10.1126/sciadv.aay5589.
- [75] Bergeron V. Microtubes Created in Thin Liquid Films during Bilayer Adhesion and Fusion, *Langmuir*, 1996, **12**, 24, 5751-5755. DOI: 10.1021/la9607969.
- [76] Iliopoulos I., Wang T.K., Audebert R. Viscometric evidence of interactions between hydrophobically modified poly(sodium acrylate) and sodium dodecyl sulfate, *Langmuir*, 1991, **7**, 4, 617-619. DOI: 10.1021/la00052a003.
- [77] Methemitis C., Morcellet M., Sabbadin J., Francois J. Interactions between partially hydrolyzed polyacrylamide and ionic surfactants, *European Polymer Journal*, 1986, **22**, 8, 619-627. DOI: 10.1016/0014-3057(86)90158-8.
- [78] Walter A.V., Jimenez L.N., Dinic J., Sharma V., Erk K.A. Effect of salt valency and concentration on shear and extensional rheology of aqueous polyelectrolyte solutions for enhanced oil recovery, *Rheologica Acta*, 2019, **58**, 3-4, 145-157. DOI: 10.1007/s00397-019-01130-6.
- [79] Duffy D.C., McDonald J.C., Schueller O.J., Whitesides G.M. Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane), *Analytical chemistry*, 1998, **70**, 23, 4974-4984. DOI: 10.1021/ac980656z.
- [80] Pradhan S., Shaik I., Lagraauw R., Bikkina P. A semi-experimental procedure for the estimation of permeability of microfluidic pore network, *MethodsX*, 2019, **6**, 704-713. DOI: 10.1016/j.mex.2019.03.025.

Annexes

Annexe 1 : Caractéristiques des roches utilisées

Expériences d'injection du SDS						
Type de grès	Dimensions de la roche (mm*mm)	Masse (g)	Expérience	Perméabilité (mDarcy)	Volume poreux (%)	Volume poreux (mL)
Bentheimer	83*40	209.7	SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%V	1340	23.2	24.4
Bentheimer	105*39	262.5	SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%V	2580	24.3	30.5
Bentheimer	110*40	275.6	SDS 45.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%V, HPAM 3230s 2.5g/L	2160	23.5	32.3
Expériences d'injection de l'AOT						
Type de grès	Dimensions de la roche (mm*mm)	Masse (g)	Expérience	Perméabilité (mDarcy)	Volume poreux (%)	Volume poreux (mL)
Bentheimer	86*40	241.2	AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L	1030	23.3	25.1
Bentheimer	108*40	267.7	AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L	2545	23.9	31.9
Clashach	106*40	309.9	AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L	103	12.4	16.6
Fontainebleau	119*40	363.2	AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L	49	8.3	12.4
Fontainebleau	119*40	363.2	AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L	56	8.3	12.4
Bentheimer	85*40	205	AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L HPAM 3230s 2.5g/L	1973	24.06	23.4
Bentheimer	115*39	290.3	AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L HPAM 3630s 2.5g/L	2105	34.1	23.6
Expériences d'injection du SDBS						
Type de grès	Dimensions de la roche (mm*mm)	Masse (g)	Expérience	Perméabilité (mDarcy)	Volume poreux (%)	Volume poreux (mL)
Bentheimer	83*40	209.7	SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%V	1340	23.2	24.4
Clashach	105*39	262.5	SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%V	2580	24.3	30.5

Annexes

Expériences d'injection des polymères HPAM						
Bentheimer	97*40	244	HPAM 3130s 2.5g/L, NaCl 40g/L	1566	24	29.7
Bentheimer	127*40	322.4	HPAM 3230s 2.5g/L, NaCl 40g/L	1676	25	39.5
Bentheimer	100*40	250.3	HPAM 3430s 2.5g/L, NaCl 40g/L	1437	24	30.2
Bentheimer	128*40	322.2	HPAM 3630s 2.5g/L, NaCl 40g/L	1751	25	39.7
Bentheimer	101*40	251	HPAM 5115VHM 2.0g/L, NaCl 40g/L	1886	24	30.6
Expériences d'injections HPAM SDBS sous agitation						
Bentheimer	109*40	273	SDBS 20g/L HPAM 3230s 2.5g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V_Slug court	2110	23	31.0
Bentheimer	109*40	273	SDBS 20g/L HPAM 3230s 2.5g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V_Slug long	1603	24	31.2
Bentheimer	106*40	263	SDBS 20g/L HPAM 3430s 2.5g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V	2074	23	30.9
Bentheimer	100*40	242	SDBS 20g/L HPAM 3630s 2.5g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V	1674	25.3	30.5
Bentheimer	97*40	241	SDBS 20g/L HPAM 5115VHMs 2.5g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V	1330	24	29.8
Clashach	111*40	321	SDBS 20g/L HPAM 3230s 2.5g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V	93	11.9	16.5

Annexes

Expériences d'injections HPAM SDBS démixtées						
Bentheimer	107*40	269	SDBS 20g/L HPAM 3230s 2.5g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V	1998	23	31.1
Bentheimer	108*40	271	SDBS 20g/L HPAM 3430s 2.5g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V	2047	23.1	31.3

Expériences de récupération d'huile						
Bentheimer	109*40	275	SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V	1495	24.4	32.2
Bentheimer	115*40	287	SDBS 20g/L HPAM 3230s 2.5g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V	2041	24	34.6
Bentheimer	111*40	279	SDBS 20g/L HPAM 3630s 2.5g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V	-	24	33.5
Bentheimer	85*40	216	HPAM 3630s 2.5g/L, NaCl 40g/L	-	24	23.7

Annexe 2 : Description des méthodes de dosage des surfactants et des polymères.

La méthode de dosage des surfactants sulfonatés est décrite dans la partie III.1. Dans cet annexe, nous décrivons en détails la réaction de complexation. Nous donnons un exemple d'une courbe de percée.

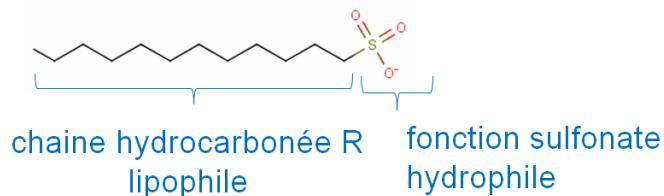


Figure 149: Tensioactif sulfonaté

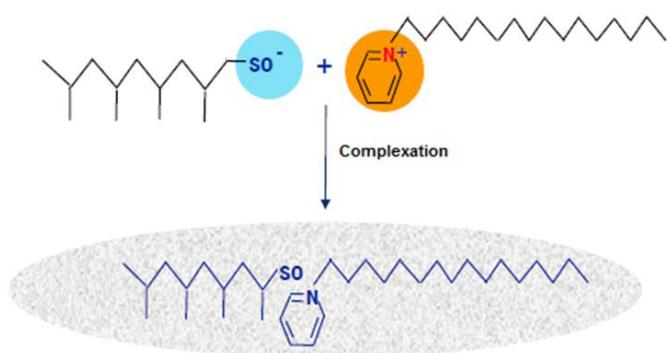
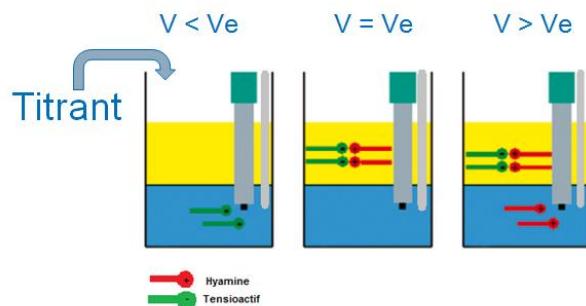


Figure 150 : Complexe formé par la réaction de la Hyamine avec le surfactant sulfonaté : insoluble dans la phase aqueuse et soluble dans la phase complexe



Avec : V=Volume titrant versé
Ve= Volume au point Equivalent

Figure 151 : Principe du dosage potentiométrique. La phase jaune correspond à la phase organique. La phase Blue correspond à la phase aqueuse. Ve : Volume équivalent qui est le volume ajouté de la hyamine pour lequel on obtient une égalité stoechiométrique avec la quantité de tensioactif présente dans le milieu. La connaissance du Ve permet de déterminer la concentration du surfactant grâce à une courbe d'étalonnage déterminée au préalable.

Annexes

Exemple de la détermination de la courbe de percée pour une injection d'une formulation de SDBS (20g/L), NaCl (40g/L), Isobutanol(6%v).

La courbe d'étalonnage consiste à déterminer une relation entre le volume équivalent (V_e) et la masse de surfactant (mg). Dans la figure suivante, nous présentons la droite d'étalonnage pour la détermination de la concentration du SDBS dans les effluents à la sortie du milieu poreux. La connaissance du V_e permet de déterminer la masse du surfactant à l'aide de l'équation de la droite d'étalonnage $y=2.2455 x - 0.0519$. Avec Y : masse du SDBS dans l'échantillon dosée et x : Volume équivalent (mL) déterminé par dosage à la Hyamine.

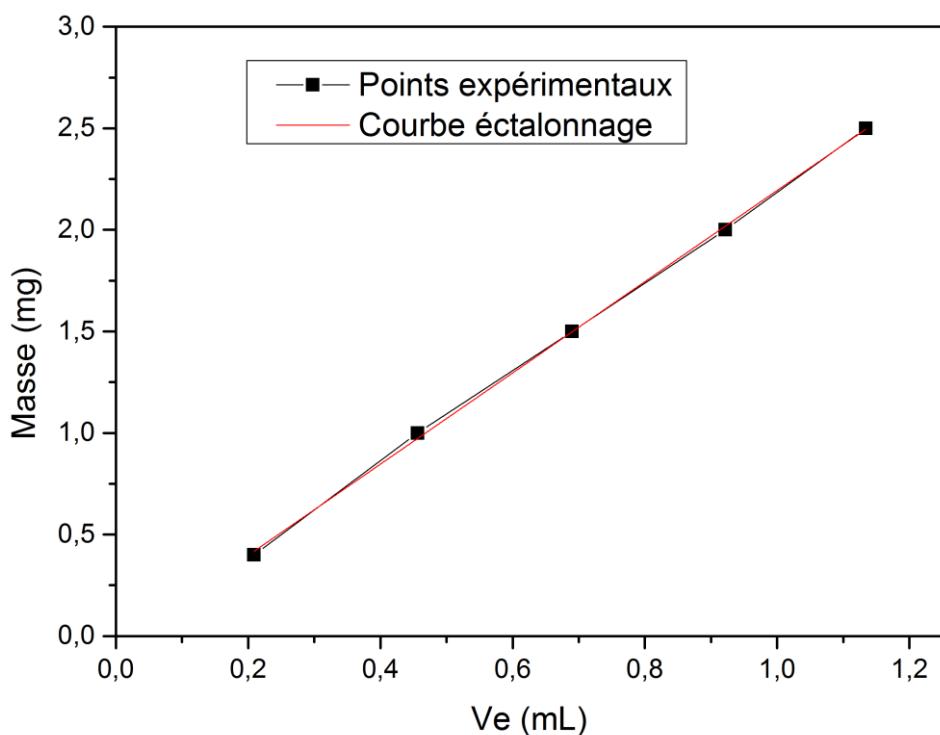


Figure 152 : Droite d'étalonnage pour la formulation SDBS (20g/L), NaCl (40g/L), isobutanol (6%v)

Ainsi, la connaissance de la concentration du tensioactif dans les effluents permet de tracer la courbe de percée de surfactant (Concentration en fonction du volume de formulation injectée dans le milieu porueux). Le calcul de l'air sous la courbe permet de déterminer la masse de surfactant récupérée à la sortie du poreux. Ce qui permet de déduire la quantité de surfactant retenue dans le milieu poreux.

La méthode du dosage offre l'avantage d'être automatisée. Une analyse prend en moyenne 5 minutes.

Dosage des polymères

Comme expliqué dans la partie III.I, la détermination de la concentration du polymère se fait par dosage de l'azote à l'aide du TOC. La détermination de la concentration du polymère se fait de la même manière que le surfactant. Une courbe d'étalonnage est déterminée à partir de la solution mère (la concentration en polymère en fonction de la contraction en azote).

Détermination de la rétention des polymères dans le milieu poreux.

Deux méthodes ont été utilisées durant cette thèse : dosage de l'azote dans les effluents récupérés à la sortie du milieu poreux et la mesure de la perte de charge dans le capillaire lors de l'écoulement de la solution du polymère.

Méthode capillaire

Après la saturation du milieu poreux en saumure (40g/L), un premier front de polymère est injecté à un débit de 5 cc/h à température ambiante en passant par un capillaire permettant de mesurer la viscosité en fonction du volume du fluide injecté. L'injection est arrêtée quand la perte de charge dans le milieu poreux et dans le capillaire ne varie plus au cours du temps.

Par la suite, un deuxième front de polymère est injecté dans le milieu poreux dans les mêmes conditions de concentration et de débit. Entre les deux fronts de polymères, une eau de chasse (saumure à iso-concentration avec le polymère en sel) est injectée permettant de décrocher la partie réversible adsorbée sur le milieu poreux.

La quantité de polymère adsorbée sur la roche se calcul par l'équation suivante

$$m_{poly \text{ irréversible}} = \Delta PV * VP * c_{poly}$$

Avec : c_{poly} : concentration en polymère (g/L), VP : Volume poreux (L) et ΔPV correspond à l'aire entre les deux courbes d'injections.

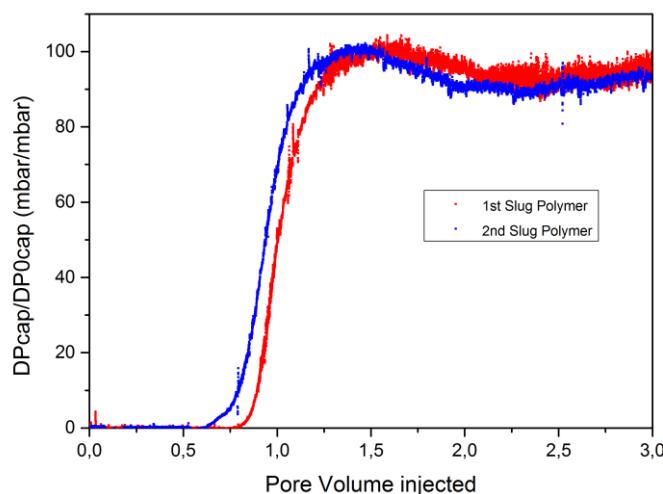


Figure 153: Adsorption du polymère 5115VMH par la méthode de mesure de perte de charge dans un capillaire en sortie

La deuxième méthode consiste à déterminer la concentration de l'azote dans les effluents.

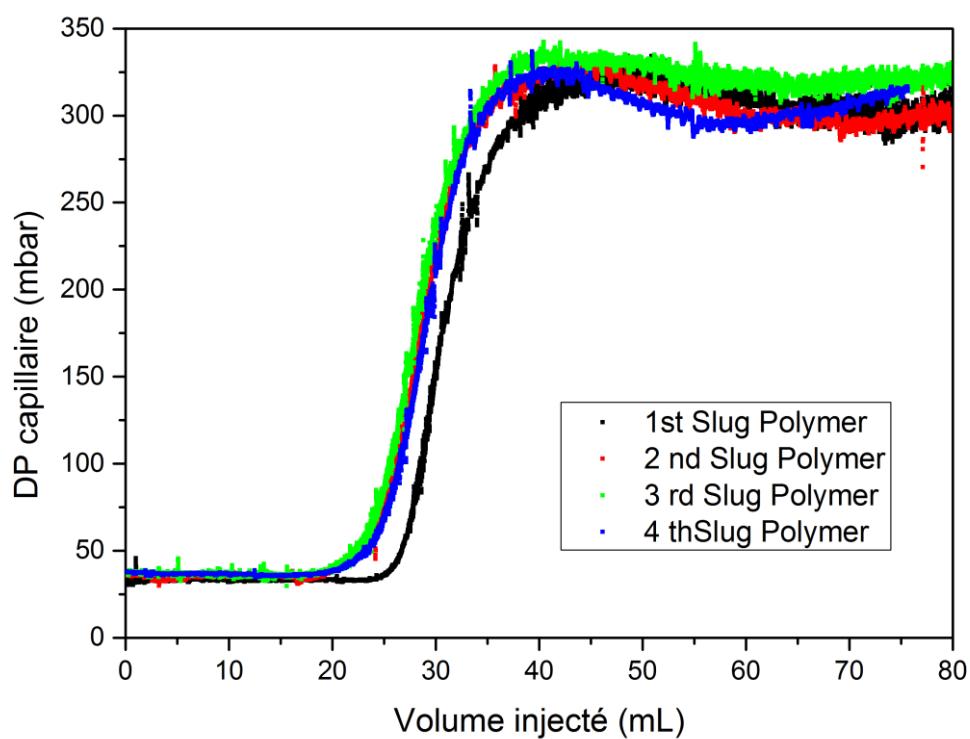


Figure 154 : Comparaison entre les différentes injection du polymère 5115VMH

Annexe 3 : Distribution taille des pores par HPMI

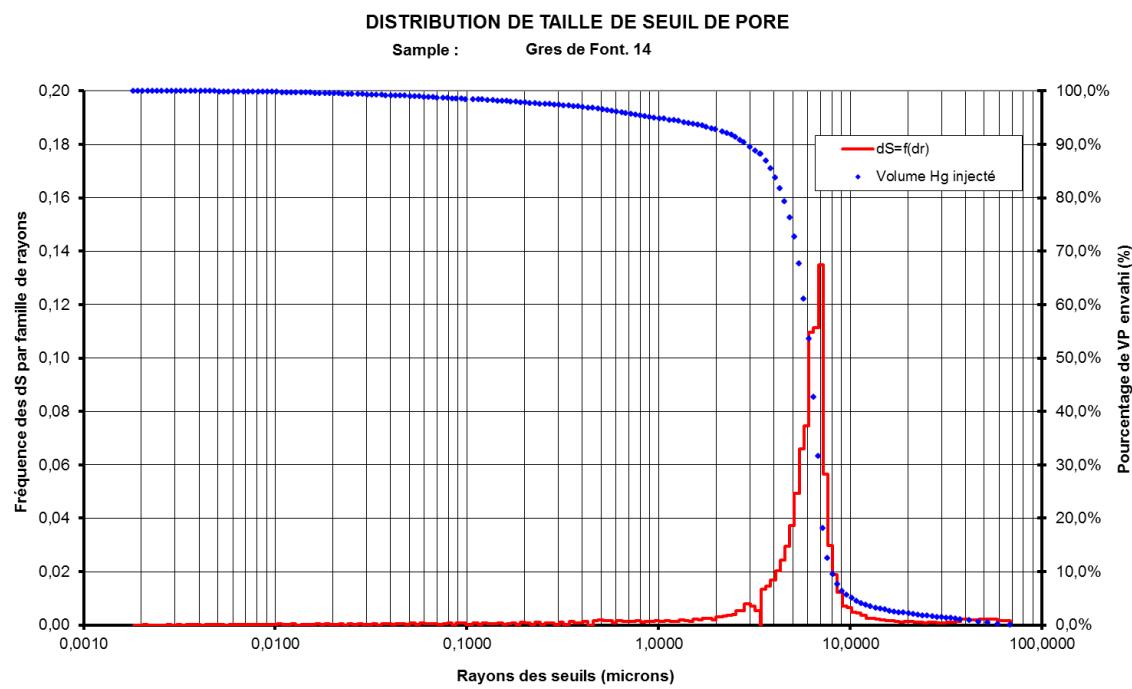


Figure 155: Distribution taille des pores pour le Fontainebleau

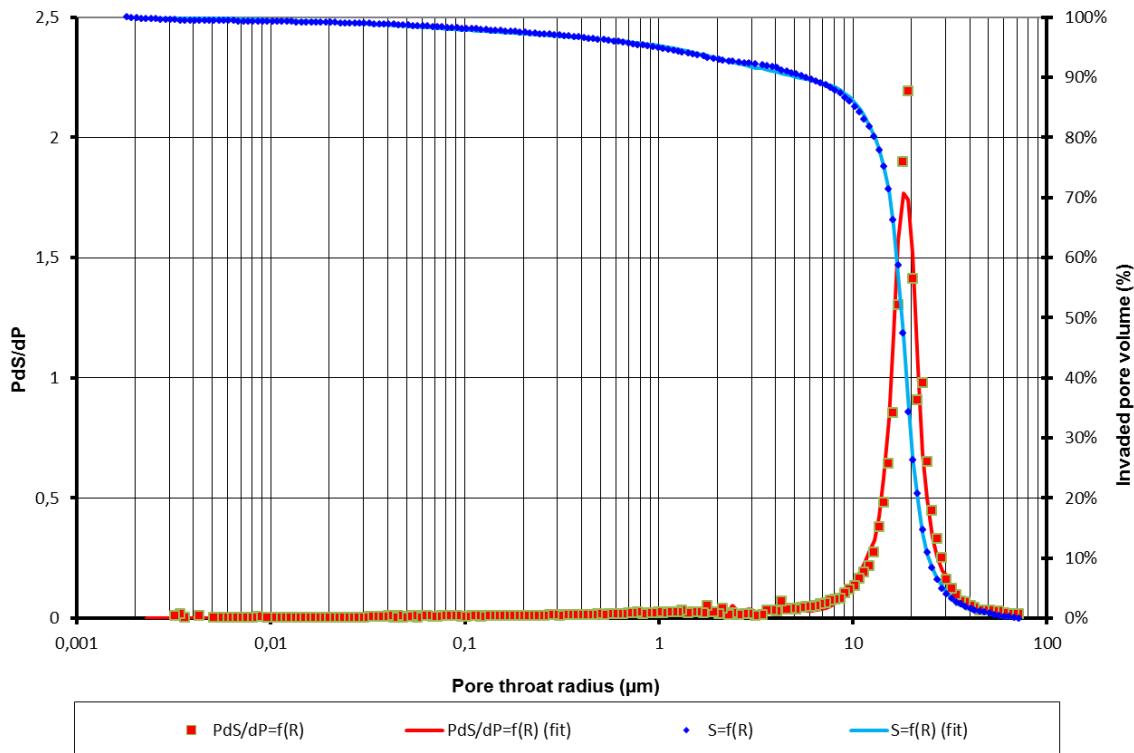


Figure 156: Distribution taille des pores pour le Bentheimer

Tables des figures

Figure 1 : Schéma d'un réservoir pétrolier [1]	12
Figure 2 : Production mondiale de pétrole depuis 1970 donnée en millions de barils /jour [2]	13
Figure 3 : Schéma représentant l'expansion du ciel gazeux et la remontée de l'eau de l'aquifère poussant l'huile vers les puits de production.....	18
Figure 4 : Techniques de récupération assistée du pétrole	20
Figure 5 : Balayage horizontal et vertical d'un réservoir par une formulation donnée. K_1 , K_2 , K_3 et K_4 représentent les différentes perméabilités dans un réservoir du fait de son hétérogénéité.....	21
Figure 6 : Water flooding : Ratio de mobilité $M > 1$ Viscous fingering.....	22
Figure 7 : Polymer flooding : Ratio de mobilité $M < 1$	22
Figure 8 : Schéma de fabrication des polyacrylamides par copolymérisation	23
Figure 9 : Schéma de fabrication des polyacrylamides par hydrolyse	23
Figure 10 : Comportement des polymères HPAM dans les solutions salines. A gauche, les chaines polymères sont étirées (faible salinité). A droite, les chaines de polymères sont compactes (fortes salinités).....	24
Figure 11 : Description des équipements de préparation du polymère à l'échelle du réservoir.....	26
Figure 12 : Mécanismes de rétention des polymères dans la roche	27
Figure 13 : Schéma de l'adsorption des polymères sur la surface de milieu poreux [26]	27
Figure 14: Volume de pore inaccessible [22]Le graphe présente les concentrations en polymère (PAM) et en sel (NaCl) dans les effluents récupérés à la sortie de la roche. La figure montre que le polymère sort en premier du milieu poreux. L'interprétation des résultats montre que la proportion de volume de pore qui n'est pas accessible au polymère est de 24% (84% pour le NaCl et 60% pour le polymère).....	28
Figure 15 : Schéma pour la représentation de la tension de surface	29
Figure 16 : Modèle d'un ganglion piégé dans la restriction d'un pore [31]	31
Figure 17 : Courbe de désaturation capillaire pour différents types de grès [32]	33
Figure 18 : Evolution de l'équilibre en fonction de la concentration en tensioactifs A : avant la CMC et B après la CMC.....	35
Figure 19 : Représentation de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif. A partir de la CMC, les tensioactifs s'assemblent en micelles.....	35
Figure 20 : Schéma représentant le passage d'un système de WI à WIII et puis un système de WII en fonction de la salinité.....	36
Figure 21: Représentation des différentes étapes successives d'injection d'un procédé surfactant-polymère	38
Figure 22 : Caractéristiques des fluides injectés dans le BEREA [4]	40
Figure 23 : Concentration dans les effluents et ratio de mobilité en fonction du volume de formulation injecté [4]Cette figure montre les différents profils de concentration des différents produits injectés dans la roche, par ordre : éthanol, sulfonates, polymère. Ainsi que la récupération d'huile et le ratio de mobilité.....	40
Figure 24 : Cette figure montre une comparaison des profils de concentration en polymère lors de l'injection d'une solution de polymère dans un milieu poreux après l'injection d'un bouchon micellaire [7](dans le premier coreflood le polymère est injecté directement après le bouchon micellaire, tandis que dans le deuxième coreflood, le polymère est injecté après l'eau de chasse)....	41
Figure 25 : Influence de la nature du polymère sur la CEC à $T=24^\circ$ [5] . Les différentes courbes montrent que le % volumique de la phase demixtée ne dépend pas de la nature du polymère mais de la salinité de la solution (Le % volumique de la phase démixtée est de presque de 40% peu importe le polymère). Cependant, on remarque une différence en absence du polymère i.e. la demixtion de la	

Tables des figures

formulation ne se produit qu'à partir d'une concentration en sel de 1.6% alors qu'elle est de 0.4% en présence des polymères.	43
Figure 26 : Influence de la nature du polymère sur la CEC à T=75° [5]. Le graphe montre que le % volumique de la phase démixée dépend de la température. A température ambiante [figure 26], la demixtion se produit à partir d'une concentration en sel de 0.4%, alors que à T=75°C, la demixtion se produit à partir d'une concentration en sel de 1.2%.	43
Figure 27: Influence de la concentration en tensioactif sur le pourcentage volumique des phases démixées pour différents mélanges [5]. Les différentes courbes montrent que plus la concentration en tensioactif et/ou en polymère est grande, plus le % volumique de la phase démixée est grand....	44
Figure 28 : Comparaison de la production de l'huile avec et sans l'injection de polymère dans la solution de tensioactif [55]. La figure montre que la production d'huile est plus faible dans le cas où le polymère est présent dans le bouchon micellaire.	45
Figure 29 : Comparaison de la production de l'huile avec et sans l'injection de polymère dans la solution de tensioactif [47].La figure montre que la production d'huile est plus grande dans le cas où le polymère est présent dans le bouchon micellaire.....	46
Figure 30 : Représentation de la structure SDS+PEO [50]. Dans ce modèle et ce type d'associations, les micelles de SDS ne sont pas collées entre elles.	47
Figure 31: Dissociation du HPAM dans l'eau.....	47
Figure 32: Explication de l'incompatibilité surfactant-polymère par la théorie DVLO [6]	48
Figure 33: Principe de fonctionnement de la DLS [62]. a) Interaction Laser- Matière. b) Evolution temporelle de l'intensité. c) Fonction de d'autocorrélation. d) Analyse.	54
Figure 34: Détermination du volume équivalent par la méthode potentiométrique	55
Figure 35 : Schéma de la double couette [63]	56
Figure 36 : Détermination de la concentration micellaire critique pour les systèmes de surfactants modèles (AOT et SDBS)	58
Figure 37 : Diagramme de phase du système SDBS (20g/L), Isobutanol (6%V) , NaCl (Les chiffres en haut des flacons correspondent à la salinité) et décane (ratio 1 :1 entre la phase organique et la phase aqueuse) : Transition d'une microémulsion de type WI [10 à 30g/L] à une microémulsion de type WIII [35-60g/L] et puis une microémulsion de type WII [70-75 g/L]	60
Figure 38 : Détermination de la salinité optimale S* pour le système SDBS (20g/L), isobutanol (6%v), NaCl et décane (ratio 1:1 phase organique/ phase aqueuse). La salinité S* correspond à une concentration en NaCl proche de 40g/L	60
Figure 39 : Transmission et rétrodiffusion de la lumière en fonction du temps pour le système SDS 46.8g/L NaCl 50g/L n-butanol 5.5 %v.....	62
Figure 40 : Taille des particules pour les systèmes de SDS pour différentes salinités.....	62
Figure 41 : Transmission de la lumière en fonction du temps pour les échantillons de 1 à 5 (AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L)	63
Figure 42 : Diamètre des particules donné en intensité (%) pour les différentes échantillons. La figure à gauche représente le diamètre des particules à t=0h et la figure à droite représente le diamètre des particules à t=240h.	64
Figure 43 : Diamètre des particules donné en Nombre (%) pour les différentes échantillons. La figure à gauche représente le diamètre des particules à t=0h et la figure à droite représente le diamètre des particules à t=240h. Les distributions en nombre favorisent l'observation des petites vésicules par rapport à la distribution en intensité. L'échantillon 2 garde un nombre important de vésicules de 30nm.	64

Tables des figures

Figure 44 : Diamètre des particules donné en Volume (%) pour les différentes échantillons. La figure à gauche représente le diamètre des particules à t=0h et la figure à droite représente le diamètre des particules à t=240h. Les distributions en volume favorisent l'observation des petites vésicules par rapport à la distribution en intensité. L'échantillon 2 garde un nombre important de vésicules de 30nm.....	65
Figure 45 : Transmission de la lumière en fonction du temps pour les échantillons de 1 à 8 (SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%v	67
Figure 46 : Images Cryo TEM du système SDBS: 20g/L NaCL: 40g/L Isobutanol 6%V : présence de vésicules dans les systèmes opaques. La taille de ces vésicules est polydisperse et varie de 100nm à 2 µm. Ces vésicules ont la particularité d'avoir des parois relativement épaisse (20-30nm).	67
Figure 47 : Diamètre des vésicules formées par le système SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V	68
Figure 48 : Diagramme de phase du système SDBS / NaCl / isobutanol. Les chiffres correspondent à la concentration en NaCl dans la phase aqueuse. La concentration en isobutanol est de 6 %V et la concentration en SDBS est de 20 g/L.....	68
Figure 49 : Diamètre des particules dans les formulations SDBS 20g/L, NaCl, isobutanol 6%v en fonction de la concentration en NaCl	69
Figure 50 : Schéma du système SDBS/ NaCl/ Isobutanol en fonction de la salinité. En dessous de 20 g/L de NaCl, les systèmes sont transparents. Entre 20 et 40 g/L de NaCl, les systèmes sont opalescents, c'est la signature de la présence des vésicules présentées sur la Figure 7. Au-delà de 45 g/L, deux phases sont visibles. Au-dessus, une phase blanche très concentrée en vésicules et au-dessous une phase transparente pauvre en tensioactifs.....	70
Figure 51 : Courbe d'écoulement de la formulation SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5%v et de la saumure 50g/L.....	71
Figure 52 : Courbe d'écoulement de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L et de la saumure 2.8 g/L.	72
Figure 53 : Viscosité de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L par palier de taux de cisaillement allant de 2s^{-1} à 200s^{-1}	73
Figure 54 : Viscosité de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L par palier de taux de cisaillement allant de 10s^{-1} à 50s^{-1}	74
Figure 55 : Viscosité de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L en fonction du temps. La formulation est pré-cisaillée à 200 s-1 durant 1200secondes. Ensuite soumise à un taux de cisaillement de 2 s-1.....	74
Figure 56 : Comparaison de la viscosité de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L pour des taux de cisaillement de 200s^{-1} et 2s^{-1}	75
Figure 57 : Diamètre des particules donné en intensité pour différents taux de cisaillement à t=112h	75
Figure 58 : Diamètre des particules donné en Nombre pour différents taux de cisaillement a droite t= 112h.	76
Figure 59 : Diamètre des particules donné en volume pour différents taux de cisaillement a droite t= 112h.	76
Figure 60 : A) Cisaillement 90s^{-1} . Nous visualisons aucune formation d'agrégats. B) Cisaillement 50s^{-1} . Les structures générées bougent dans l'écoulement. Il est difficile de définir une taille d'agrégat. Des fils larges (20microns) sont mis en évidence entre les plots. C) Cisaillement 3s^{-1} . Taille de l'agrégat supérieure à 30 microns, ces agrégats sont immobiles dans l'écoulement. Dans les domaines des taux de cisaillement inférieurs à 3s^{-1} , nous observons les agrégats dont la taille est supérieure à 50 microns.....	77
Figure 61 : Comparaison des courbes d'écoulements de la formulation de l'AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L réalisées par balayage et par palier.....	78

Tables des figures

Figure 62 : Courbes écoulement de la formulation SDBS 20g/L, NaCl , isobutanol 6%v pour différentes concentrations en NaCl.....	80
Figure 63 : Viscosité de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v par palier de taux de cisaillement allant de 0.1s^{-1} à 200s^{-1}	81
Figure 64 : Comparaison des courbes d'écoulements de la formulation de SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%v réalisées par balayage et par palier.	81
Figure 65 : Transmission de la lumière en fonction du temps pour les échantillons SDS 46.8g/L NaCl 50g/L n-butanol 5.5v (points noirs) ; SDS 46.8g/L NaCl 50g/L n-butanol 5.5%v HPAM 3230s 2.5g/L (points rouges) et SDS 46.8g/L NaCl 50g/L n-butanol 5.5%v HPAM 3630s 2.5g/L (points verts).....	82
Figure 66 : Transmission de la lumière en fonction du temps pour les échantillons AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L (points noirs) ; AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L HPAM 3230s 2.5g/L(points rouges) ; SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v (points verts) et SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v HPAM 3230s 2.5g/L(points blues). Les valeurs de transmissions tracés sont des valeurs moyennes sur toute la hauteur de l'échantillon.....	83
Figure 67 : Image Cryo TEM pour le système SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%v HPAM 3230s 2.5g/L. Pas de présence de vésicules.....	84
Figure 68 : AOT 5g/L NaCl 2,8g/L HPAM (6millions) 2,5g/L. Présence de vésicules structurées de taille quelques centaines de nanomètres et de vésicules simples de taille polydisperse variant de 20 à 200 nm environ.	84
Figure 69 : Images Cryo TEM Pour les systèmes: 1) SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v. 2) SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v HPAM 3230s 2.5g/L. 3) SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v HPAM 3630s 2.5g/L	84
Figure 70 : Diagramme de phase du système SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v pour différentes concentrations en HPAM 3630 [0.5 à 3g/L]. Pour des concentrations en HPAM inférieures à 1g/L, les formulations ne demixent pas. Au-delà de 1.5g/L, les formulations démixent.....	86
Figure 71 : Diagramme de phase du système SDBS / HPAM 18M/ Isobutanol/ NaCl. La concentration en polymère, en NaCl sont constantes. Seule la concentration du SDBS varie de 5g/L à 20g/L.....	87
Figure 72 : Diagramme de phase du système SDBS 20g/L Isobutanol 6 μ v HPAM 3230s 2.5g/L pour différentes concentrations en NaCl (chiffres au-dessus des tubes) à t=0h et à t=8h.	87
Figure 73 :Temps de crémage des formulations surfactant –polymère en fonction viscosité des formulations.....	90
Figure 74 : Courbes d'écoulements des formulations : SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L n-butanol 5.5%v et HPAM 3230s 2.5g/L (points bleus) et HPAM 3230s 2.5g/L, NaCl 50g/L	91
Figure 75 : Courbes d'écoulements des formulations AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L HPAM 3230s pour différentes concentration en polymère.....	93
Figure 76 : Courbes d'écoulements des formulations AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L HPAM 3630s pour différentes concentration en polymère.....	93
Figure 77 : Comparaison courbes écoulements formulations AOT 5g/L , NaCl 2.8g/L en absence et en présence de polymère (HPAM 3230s & HPAM 3630s) à 2.5g/L. Le phénomène de shear thickening est moins important dans les formulations AOT en présence de HPAM 3630s que le HPAM 3230s ...	94
Figure 78 : Comparaison viscosité des formulations AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L en absence et en présence de polymère (2.5g/L) pour un taux de cisaillement de 2s^{-1}	94
Figure 79 : Comparaison courbe écoulement de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L, HPAM 3630s par palier et par rampe.	95
Figure 80 : A 0.2s^{-1} et à 0.5s^{-1} , nous observons des agrégats de très petites tailles de l'ordre de 2 microns.....	96

Tables des figures

Figure 81 : Pour un taux de cisaillement compris entre 1 et 30 s ⁻¹ , nous observons un gel. Au-delà de ce taux de cisaillement, le système est fluide	96
Figure 82 : Courbes d'écoulements pour les solutions de polymères HPAM pour différentes longueurs de chaîne. La concentration en NaCl est de 40g/L dans toutes les solutions	97
Figure 83 : Courbes d'écoulements des formulations SDBS+ HPAM pour différentes longueurs de chaîne du polymère	98
Figure 84 : Comparaison courbe écoulement de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v, HPAM 3230s 2.5g/L par palier et par rampe.....	98
Figure 85 : Taille des agrégats formés par le SDBS+ HPAM 3230s pour un taux de cisaillement de 30s ⁻¹ . La taille des agrégats est inférieure à 1µm	99
Figure 86 : Taille des agrégats formés par le SDBS+ HPAM 3230s pour un taux de cisaillement de 1s ⁻¹ . La taille des agrégats est de quelques microns	99
Figure 87 : Viscosité de la phase surnageante de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v et HPAM 3230s 2.5g/L par palier de taux de cisaillement allant de 0.1s ⁻¹ à 100s ⁻¹	100
Figure 88 : Viscosité de la phase surnageante de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v et HPAM 3230s 2.5g/L par palier de taux de cisaillement allant de 1s ⁻¹ à 3 s ⁻¹	100
Figure 89 : Taille des agrégats formés par la partie surnagante de la formulation SDBS+ HPAM 3230spour un taux de cisaillement de 1s ⁻¹ . Des agrégats de l'ordre de 20 micros sont formées.....	101
Figure 90 : Comparaison taille des agrégats formés par la formulation de l'AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L pour différents taux de cisaillement	103
Figure 91 : Comparaison taille des agrégats formés par la formulation de l'AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L HPAM 3630s 2.5g/L pour différents taux de cisaillement	104
Figure 92 : Comparaison entre les courbes d'écoulements des formulations AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L et AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L, HPAM 3630s 2.5g/L.....	104
Figure 93 : Exemple d'un masque utilisé pour la microfabriqueation des micromodèles	109
Figure 94 : Dépôt de la formulation SDBS dans un microcanal du micromodèle en PDMS	110
Figure 95 : Montage expérimental pour l'injection des formulations dans le poreux.	111
Figure 96 : Micromodèle Micronit (Physical Rock Network)	111
Figure 97 : Schéma d'un montage coreflood pour la circulation des fluides dans le milieu poreux...112	112
Figure 98 : Images Scanner des échantillons de Bentheimer(A), Clashach(B) et Fontainbleau (C)....113	113
Figure 99 : Saturation du volume poreux en fonction de la pression appliquée sur le mercure.115	115
Figure 100 : Distribution de la taille des pores pour l'échantillon de Clashach. La pression du mercure injectée étant augmentée petit à petit, les seuils de pore (r) les plus grands sont remplis en premier.115	115
Figure 101 : Perte de charge dans le milieu poreux lors de l'injection de la formulation du SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%V	119
Figure 102 : Concentration du SDS dans les effluents collectés à la sortie du milieu poreux après l'injection de la formulation du SDS.	120
Figure 103 : Perte de charge dans le milieu poreux lors de l'injection de la formulation du SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%V, HPAM 3230s 2.5g/L (points bleus). SDS 46.8g/L, NaCl 50g/L, n-butanol 5.5%v (points noirs).....	121
Figure 104 : Comparaison des courbes de percées du SDS et du HPAM 3230s	122
Figure 105 : Injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L dans le micromodèle à différents taux de cisaillement. Pour des taux de cisaillement supérieurs à 90s ⁻¹ , la formulation ne bouche pas la roche tandis qu'aux taux de cisaillements en dessous de 90s ⁻¹ . La formulation conduit à un bouchage du milieu poreux.....	125

Tables des figures

Figure 106 : Comparaison des Rm obtenus lors de l'injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L dans les différentes roches	127
Figure 107 : Concentration en AOT dans les effluents collectés à la sortie du milieu poreux pour chaque expérience en fonction du N° PV de formulation injectées.....	129
Figure 108 : Injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L HPAM 3230s 1g/L dans le micromodèle à différents taux de cisaillement. Pour des taux de cisaillement supérieures à 75s^{-1} , la formulation ne bouche pas la roche. Tandis qu'aux taux de cisaillements en dessous de 75s^{-1} ,la formulation conduit à un bouchage du milieu poreux.....	132
Figure 109 : Injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L HPAM 3230s 1g/L. L'image à droite correspond à une image du micromodèle avant l'injection de la formulation. L'image à gauche correspond à une image du micromodèle après injection de la formulation à un taux de cisaillement de 50s^{-1}	132
Figure 110 : Taux de cisaillement de bouchage en fonction de la concentration en polymère pour les systèmes AOT-HPAM 3230s et AOT-HPAM 3630s	133
Figure 111: Courbes de Rm pour les formulations AOT et AOT+ HPAM en fonction du volumes de formulation injectées dans les roches de Bentheimer	135
Figure 112 : Comparaison courbes de percées de l'AOT et du HPAM 3230s.....	136
Figure 113 : Comparaison courbes de percées de l'AOT et fu HPAM 3630s	136
Figure 114 : Expériences d'injection de l'eau de chasse dans les micromodèle pour différents taux de cisaillement dans le but de déboucher le poreux préalablement traité par l'AOT.	139
Figure 115 : Comparaison concentration de l'AOT dans les effluents collectés lors de l'injection de l'eau de chasse et des solutions de HPAM . La différence entre les courbes de percée de l'AOT lors de l'injection de la formulation est due à l'utilisation de trois roches différentes (Différents du taux de cisaillement dans la roche) . Trois roches de Bentheimer ont été utilisées pour ces expériences. Pour la courbe noire ($\gamma = 2s - 1$). Pour la courbe verte ($\gamma = 3.2s - 1$) et pour la courbe rouge ($\gamma = 2.4s - 1$)	140
Figure 116 : Injection de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%v pour différents taux de cisaillement (100 et 0.1s^{-1}). Les images présentent deux types de pores : les images de droite montrent des pores isolés tandis que les pores à gauche montrent des pores connectés avec l'entrée du micromodèle. Les images montrent qu'il y a pas de dépôt au cours de l'injection de la formulation.	143
Figure 117 : Comparaison des Rm obtenus lors de l'injection de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%v dans les différentes roches.	144
Figure 118 : Concentration en SDBS dans les effluents collectés à la sortie du milieu poreux. Zoom pour VP= [1,7 ; 2,4]	145
Figure 119 : Courbes de Rm en fonction de N° PV injectés pour les formulations HPAM.....	148
Figure 120 : Courbes de Rm pour les formulations SDBS+ HPAM	153
Figure 121 : Comparaison entre l'injection d'un court slug (4PV) et un long slug pour la formulation SDBS+ HPAM 3230s.	154
Figure 122 : Comparaison courbes de percées du SDBS et du HPAM 3230s	155
Figure 123 : Comparaison courbes de percées du SDBS et du HPAM 3630s	155
Figure 124 : Courbes de percées du SDBS en absence et en présence de polymère pour différentes longueurs de chaîne.....	157
Figure 125 : Comparaison entre la courbe de percée du polymère 5115VHM en présence et en absence du SDBS. Les courbes de percée du polymère 5115VHM sont identiques avec ou sans SDBS. Le volume de percé est le même dans les deux cas	158

Tables des figures

Figure 126 : Courbes de percées des polymères HPAM lors de l'injection des formulations SDBS HPAM	159
Figure 127 : Courbes de Rm lors de l'injection des formulations SDBS+ HPAM 3230s dans le Bentheimer et dans le Clashach	160
Figure 128 : Comparaison courbes de Rm pour une formulation injectée sous agitation et une formulation demixée/	161
Figure 129 : Circuit d'injection de l'huile pour la détermination de la Swi. Les huiles modèles utilisées dans cette thèse sont moins dense que la saumure. L'huile est injectée ainsi généralement de haut en bas	167
Figure 130 : Dilution des effluents à la sortie du milieu poreux pour favoriser le passage des tensioactifs de la phase organique à la phase aqueuse.....	169
Figure 131 : Perte de charge dans le milieu poreux et dans le capillaire lors du waterflood ainsi que la récupération d'huile.	170
Figure 132 : Perte de charge dans le milieu poreux et dans le capillaire lors de l'étape de l'imbibition et de l'injection de la formulation SDBS/NaCl/Isobutanol.....	171
Figure 133 : Production d'huile par l'imbibition et par l'injection de la formulation de SDBS 20g/L NaCl 40g/L Isobutanol 6%v.....	172
Figure 134 : Comparaison Traceur initial (Sw=100%) et traceur final (après l'injection de la formulation)	173
Figure 135 : Comparaison de la rétention du surfactant entre l'injection monophasique et diphasique.	174
Figure 136 : Perte de charge dans le milieu poreux lors de la phase de l'imbibition et de l'injection de la formulation SDBS-HPAM 3230s (courbe noire). Ainsi que la production d'huile correspondante à chaque phase.....	175
Figure 137 : Effluents récupérés à la sortie du milieu poreux lors de l'injection de la formulation SDBS+ HPAM 3230s. Les phases jaunes correspondent à l'huile.	176
Figure 138 : Comparaison traceurs à Sw et Sorc pour les deux expériences de récupération d'huile. la figure A présente la comparaison des traceurs pour la formulation SDBS HPAM 3230s. La figure B présente la comparaison des traceurs pour la formulation SDBS HPAM 3630s	177
Figure 139 : Comparaison courbes de percées du SDBS et du HPAM 3230s	178
Figure 140: Comparaison courbes de percées du SDBS et du HPAM 3630s	179
Figure 141 : Comparaison du volume de formulation nécessaire pour atteindre 100 % OOIP pour les formulations SDBS, SDBS+ HPAM 3230s et SDBS+ HPAM 3630s.	180
Figure 142 : Production de l'huile par waterflood et par l'injection de la formulation de l'AOT.....	181
Figure 143 : Production d'huile et perte de charge dans le milieu poreux lors de l'injection de la formulation de l'AOT.	182
Figure 144 : Production d'huile et perte de charge dans le poreux lors de l'inectionde l'AOT pour des volumes injectés inférieurus à 2PV.....	183
Figure 145 : Agrégats formés par l'AOT à un taux de cisaillement de 3s^{-1} . La taille de l'agrégat est supérieure à 50 μm	187
Figure 146 : Comparaison du Rm lors de l'injection de la formulation de l'AOT pour différents types de grès.....	188
Figure 147 : La figure à droite montre la diminution de la rétention du SDBS en présence e de polymère. Cette diminution est d'autant plus importante que la longueur de chaîne est grande. La figure à gauche montre que pour la formulation HPAM 3230s, une séparation de phase se produit entre le polymère et le SDBS conduisant à l'augmentation de la rétention du SDBS.	190

Tables des figures

Figure 148 : Comparaison production d'huile en fonction de la longueur de la chaîne du polymère. Le volume de formulation nécessaire pour récupérer la totalité de l'huile est moins important qu'en présence de polymère. En présence de polymère, plus la longueur de chaîne est grande, plus la rétention du SDBS diminue conduisant ainsi à un volume de formulation plus petit pour récupérer la totalité de l'huile	191
Figure 149: Tensioactif sulfonaté	202
Figure 150 : Complexe formé par la réaction de la Hyamine avec le surfactant sulfonaté : insoluble dans la phase aqueuse et soluble dans la phase complexe	202
Figure 151 : Principe du dosage potentiométrique. La phase jaune correspond à la phase organique. La phase Blue correspond à la phase aqueuse. Ve : Volume équivalent qui est le volume ajouté de la hyamine pour lequel on obtient une égalité stoechiométrique avec la quantité de tensioactif présente dans le milieu. La connaissance du Ve permet de déterminer la concentration du surfactant grâce à une courbe d'étalonnage déterminée au préalable.	202
Figure 152 : Droite d'étalonnage pour la formulation SDBS (20g/L), NaCl (40g/L), isobutanol (6%v)	203
Figure 153: Adsorption du polymère 5115VMH par la méthode de mesure de perte de charge dans un capillaire en sortie.....	204
Figure 154 : Comparaison entre les différentes injection du polymère 5115VMH.....	205
Figure 155: Distribution taille des pores pour le Fontainebleau	206
Figure 156: Distribution taille des pores pour le Bentheimer.....	206

Tables des tableaux

Tableau 1 : Poids moléculaire en fonction de la perméabilité du réservoir [20]	24
Tableau 2 : Produits chimiques utilisés dans le chapitre II	57
Tableau 3 : CMC dans l'eau MQ des systèmes de surfactants modèles	58
Tableau 4 : Composition en surfactant et en solvant pour les scan de salinité (Détermination de la S*)	59
Tableau 5 : Valeurs des salinités optimales pour les systèmes de surfactants modèles	61
Tableau 6 : Conditions de préparation des échantillons AOT-NaCl pour l'étude de la stabilité du système	63
Tableau 7 : Diamètre des particules dans les échantillons d'AOT (5g/L), NaCl (2.8g/L). Les diamètres sont obtenues par la distribution en intensité	65
Tableau 8 : Conditions de préparation des échantillons SDBS-NaCl- Isobutanol pour l'étude de la stabilité du système	66
Tableau 9 : Systèmes de surfactant- polymère caractérisés par CryoTEM	83
Tableau 10 : Description des deux phases du système SDBS-HPAM 3230s après démixtion de la formulation.....	85
Tableau 11 : Calcul de l'énergie d'adhésion pour le système SDBS – HAPM en fonction de la longueur de la chaîne du polymère.....	89
Tableau 12 : Spécifications du micromodèle micronit [80]	110
Tableau 13: Comparaison entre les caractéristiques du Clashach et du Bentheimer	116
Tableau 14 : caractéristiques des roches utilisées pour l'injection de la formulation du SDS	118
Tableau 15 : rétention du SDS dans le milieu poreux	119
Tableau 16 : Comparaison Rm et Rk après l'injection du SDS dans les roches de Bentheimer	120
Tableau 17: Comparaison des Rm des formulation SDS et SDS+HPAM 3230s	121
Tableau 18 : Comparaison rétention du SDS en absence et en présence de polymère	122
Tableau 19 : Conditions expérimentales de l'injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L dans le micromdèle	125
Tableau 20 : Caractéristiques des échantillons de roche utilisées pour l'injection de la formulation de l'AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L	126
Tableau 21 : Comparaison Rk en fonction de la roche et du taux de cisaillement.....	128
Tableau 22 : Rétention de l'AOT à l'intérieur du milieu poreux	128
Tableau 23 : conditions expérimentales d'injection de la formulation AOT 5g/L, NaCl 40g/L, HPAM 3230s 1g/L dans le micromodèle.....	131
Tableau 24 : caractéristiques des roches utilisées pour l'injection des formulations AOT+ HPAM	134
Tableau 25 : Comparaison Rm pour les différentes expériences d'injection de l'AOT et de l'AOT+ HPAM	135
Tableau 26 : Comparaison de la rétention de l'AOT pour les différentes expériences d'injection de l'AOT dans le Bentheimer.....	137
Tableau 27 : Comparaison de la quantité de l'AOT retenue dans le milieu poreux après l'injection de l'eau de chasse et des HPAM	141
Tableau 28 : conditions expérimentales d'injection de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%v	143
Tableau 29 : Caractéristiques des roches utilisées pour l'injection de la formulation SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, isobutanol 6%V.	144
Tableau 30 : Comparaison des valeurs de Rm pour l'injection du SDBS dans les roches de Bentheimer et de Clashach	145
Tableau 31 : Calcul quantités de SDBS retenues dans la roche.....	146

Tables des tableaux

Tableau 32 : caractéristiques des roches utilisées pour l'injection des solutions de HPAM dans le Bentheimer.....	147
Tableau 33 : Comparaison perte de charge dans le capillaire pour l'injection des polymères HPAM avant et après passage dans le milieu poreux.....	148
Tableau 34 : Comparaison Rm des injections des solutions de HPAM dans le Bentheimer.....	149
Tableau 35 : Comparaison rétention des polymères dans la roche.	150
Tableau 36 : Comparaison perméabilités initiales, intermédiaires et finales lors de l'injection des solutions de HPAM	150
Tableau 37 :Comparaison valeurs de Rk pour l'injection des solutions de HPAM dans le Bentheimer	151
Tableau 38 : Temps de démixtion pour les solutions de SDBS-HPAM.....	152
Tableau 39 : Comparaison Rm lors de l'injection des formulation SDBS+ HPAM dans le Bentheimer	153
Tableau 40 : Comparaison de la séparation de phase pour les différentes formulations SDBS-HPAM	156
Tableau 41 : Comparaison rétention du SDBS pour les différentes formulations SDBS HPAM	157
Tableau 42 : Comparaison rétention des polymères pour les différentes formulations SDBS HPAM	158
Tableau 43: Comparaison valeurs de Rm pour l'injection du SDBS HPAM 3230s pour différents taux de cisaillement.....	160
Tableau 44 : Comparaison Rm des formulation sou agitations et demixtées.....	162
Tableau 45 : Critères de sélection des formulations pour les expériences de récupération d'huile ..	166
Tableau 46 : caractéristiques de l'échantillon de roche utilisé pour l'expérience de récupération d'huile par l'injection du SDBS 20g/L, NaCl 40g/L, Isobutanol 6%V	169
Tableau 47 : caractéristiques de la roche après la mise de l'échantillon en saturation d'huile résiduelle (Sor).....	171
Tableau 48 : Saturation en huile résiduelle finale par RMN	172
Tableau 49 : Caractéristiques des roches de Bentheimer après la mise de l'échantillon en Swi puis Sor pour les expériences d'injections des formulation SDBS HPAM 323às et SDBS HPAM 3630s.....	175
Tableau 50 : Comparaison de la saturation d'huile résiduelle finale (Sorc) pour les formulation de SDBS, SDBS+ HPAM 3230s et SDBS+ HPAM 3630s.	177
Tableau 51 : Comparaison rétention du SDBS ainsi que le volume nécessaire pour atteindre les 100 OOIP pour les formulations SDBS, SDBS+ HPAM 3230s et SDBS+ HPAM 3630s	179
Tableau 52 : caractéristiques roche utilisée pour la récupération d'huile pour la formulation AOT 5g/L, NaCl 2.8g/L.....	181

RÉSUMÉ

Compréhension et maîtrise des phénomènes d'interactions surfactant-polymères. Application à la stratégie d'injection de formulations en EOR chimique

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la récupération assistée du pétrole par injection de produits chimiques (EORc) : tensioactifs et polymères. Les tensioactifs permettent de récupérer le pétrole piégé dans les pores en réduisant la tension de surface entre l'eau et l'huile donc les forces capillaires. Les polymères quant à eux permettent un meilleur balayage du réservoir en agissant sur l'augmentation de la viscosité des eaux d'injection.

Cependant, la présence de ces deux espèces chimiques dans une même formulation peut entraîner une démixtion des formulations susceptible de réduire l'efficacité du procédé. Ainsi, le but de la thèse est de comprendre l'impact de ces phénomènes sur le rendement du procédé.

Tout d'abord, ces formulations sont caractérisées en volume (taille des agrégats, étude rhéologique et paramètres influençant la séparation de phase). Ensuite, l'injection des formulations dans les milieux poreux modèles nous a permis de déterminer les conditions d'injection de ces formulations dans les poreux et comprendre les phénomènes de bouchage.

Enfin, les effets sur la récupération d'huile ont été évalués pour différentes formulations. Des stratégies ont été proposées afin d'améliorer l'efficacité des formulations.

MOTS CLÉS

EORc, Démixtion, Injection dans les milieux poreux, Bouchage, Stratégie d'injections.

ABSTRACT

Understanding and controlling the phenomena of surfactant-polymer interactions. Application to the injection strategy of chemical EOR formulations

In this work, we are interested in surfactant-polymer chemical enhanced oil recovery (cEOR) and more especially in the interactions between surfactants and polymers. While the injection of surfactant reduces the interfacial tension between oil and water, the polymer increases the viscosity of the aqueous phase. Using both could therefore be needed. We study the mechanisms of interactions between these chemicals in order to improve the injections strategies of the unstable formulations in porous media.

First, these formulations are characterized by volume (size of aggregates, rheological study and parameters influencing phase separation). Then, the injection of formulations into porous media allowed us to determine the conditions for injecting these formulations into porous media and to understand plugging phenomena. Finally, the effects on oil recovery rate were evaluated for different formulations.

Injection Strategies have been proposed to improve the effectiveness of the formulations.

KEYWORDS

EORc, Demixion, Injection into porous media, Plugging, injection strategies.