

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

17/94

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : *Génie Chimique*

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

La récupération du pétrole :

- Etude monographique sur les asphaltènes*
- Contribution à l'étude de la récupération assistée par les tensio-actifs.*

Proposé par :

Pr. S.E. CHITOUR

Etudié par :

*A. REZOUG
K. IKHLEF*

Dirigé par :

Pr. CHITOU

PROMOTION : *Juillet 1994*

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : *Génie Chimique*

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

La récupération du pétrole :

- Etude monographique sur les asphaltènes*
- Contribution à l'étude de la récupération assistée par les tensio-actifs.*

Proposé par :

Pr. S.E. CHITOUR

Etudié par :

*A. REZOUG
K. IKHLEF*

Dirigé par :

Pr. S.E. CHITOUR

PROMOTION : *Juillet 1994*

خلاص
يدخل هذا العمل في إطار الأبحاث الهادفة إلى تطوير طرق استخراج البترول من الحقول النفطية. يبدأ هذا البحث بدراسة نظرية حول مشكل توضع الأسفلتات في آبار النفط، وآثارها على وضعية الآبار وكمية الإنتاج. الشطر الثاني من العمل، درسنا صلاحية ناشط سطحي في عملية استخراج النفط. الناشط السطحي هو (DDBSNa).

Résumé:

Ce travail rentre dans le cadre des recherches concernant la récupération du pétrole.

la première partie concerne le dépôt des asphaltiques dans les puits de production, et son influence sur la récupération du pétrole.

la deuxième partie, nous avons étudié l'efficacité d'un tensio-actif pour la récupération du pétrole (DDBSNa)

Abstract:

This work leads in order to find new methods for recuperation of oil.

The first part consist in a monographic study about asphaltene deposition.

In the second part, we have tested the efficiency of a surfactant (DDBSNa) for the recuperation of oil.

DEDICACE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A ma très chère Dada

A mon père

A mes adorables soeurs

A mes frères

A tous mes amis

A mes professeurs,

Je dédie ce modeste travail

A E K

DEDICACE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A ma très chère mère
A mon très chère père
A mes très chers grand parents
A ma soeur NAZHA
A tous mes frères, surtout ABDERRAHIM
A didou RADOUANE
A ma tante SAIDA et son mari
A toute la famille
A toutes mes amies et mes amis :
Mr S Belkacemi
Mr et Mme Mezouri
Mr et Mme Benamara
Mr N Kahhloufi
Mlle Z Fouzia
Mlle H Saïda

Je dédie ce modeste travail

KENZA

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des énergies fossiles (ENP) .

Nous tenons à remercier vivement Mr S.E. CHITOUR ,professeur à ENP et à lui exprimer toute nos reconnaissances d'avoir bien voulu diriger cette étude en nous faisant bénéficier de son expérience, de ses connaissances et de sa compétence . Nous ne saurions trop le remercier pour l'aide qu'il nous a prodiguée .

Nous exprimons notre profonde gratitude à Mr R.BELABBES pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider ce jury .

Nous remercions spécialement Mr .A.ZAID , d'avoir accepté de faire partie du jury , et pour tous ses conseils qu'il n'a cessé de nous donner durant la réalisation de ce projet .

Nous remercions également Mme F.MOHELLEBI d'avoir acceptée de participer à la critique de ce travail .

Nous ne saurions oublier de remercier tous ceux qui ont contribué , de près ou de loin , à la réalisation de ce mémoire en particulier Mr M. BERRAZOUANE , Mlle M. KHARCHI , Mr A. BENHALIMA , Mr H. BOUBKEUR, Mr S. SATOR , Mr M. RAHIM , Mr H. FREHAT , Mlle S. MERGHACHE , et S. BELKACEMI.

Nous exprimons aussi nos remerciement à Mr et Mme SI SALAH pour leur conseils , et leur soutien moral durant toute notre graduation .

Enfin que nos parents trouvent ici un témoignage de nos reconnaissances .

TABLE DES MATIERES



PARTIE THEORIQUE :

I / Introduction.	1
II / Génèse du pétrole brut.	2
III / Les différentes familles d'hydrocarbures présentes dans le pétrole brut .	3
III / .1 Les différentes familles chimiques:	
III / .1.1 Hydrocarbures paraffiniques .	
III / .1.2. Hydrocarbures naphthéniques .	
III / .1.3. Hydrocarbures aromatiques .	
III / .1.4. Résidus lourds .	
a) Définition des asphaltènes	
b) Composition élémentaire des asphaltènes	
c) Structure des asphaltènes	
d) Etat des asphaltènes dans le pétrole brut	
III / . 2 Classification des pétroles	
IV/ Essais préliminaires sur le pétrole brut :	8
V / Méthodes d'analyse utilisées pour l'étude du pétrole et de ses fractions .	11
V/.1 . La chromatographie en phase gazeuse (C P G)	
V/.2 . La chromatographie en phase liquide (H P L C)	
V/.3 . Spectrométrie de masse - couplage avec la chromatographie en phase gazeuse (C G / S M)	
V/.4 . Spectrométrie de masse - couplage avec la résonance magnétique nucléaire RMN et R P E	
V/.5 . Spetroscopie infra - rouge	
V/.6 . Spetroscopie moléculaire dans le visible et L' U . V .	
VI / Détermination de la composition du pétrole et de ses fractions par les méthodes empiriques.	
VI / . 1 Méthode n.d.M.	17

- VI / . 2 " N.S.P.A
 VI / . 3 " Riazi - Daubert
 VI / . 4 " Dermoune - Chitour



VII / Le problème du piégeage du pétrole dans les gisements

19

VII/.1 Les roches réservoirs.

- VII / 1.1. La porosité
 VII / 1.2. La perméabilité
 VII / 1.3. La pression capillaire
 VII / 1.4. La tension interfaciale.
 VII / 1.5. " " superficielle.

VII /.2 Les différents types de piégeage du pétrole .

VII .2. 1. Piégeage au niveau des pores

- a) piégeage dû à l'irrégularité de forme des pores
 b) piégeage dû à l'hétérogénéité de la constitution de la roche

VII/ .2.2. Piégeage macroscopique . Digitation

VII /.2.3. L'imbibition

- a) mécanisme de l'imbibition
 b) Action conjuguée des forces de gravitation

VIII / . Les différentes méthodes de récupération du pétrole .

25

VIII / 1. La période de récupération primaire .

VIII / 2. " " " " secondaire .

VIII / 3. " " " " tertiaire .

VIII / 3.1. Les procédés miscibles .

- a) Les déplacements par un bouchon de propane et butane .
 b) Les déplacements par un gaz à haute pression
 c) Injection de gaz carbonique .
 d) Déplacement par un bouchon d'alcool .

VIII / 3.2 Les procédés thermiques.

- a) Principe des méthode thermiques
- b) Injection de fluides chauds

- b.1. Stimulation thermique par chauffage de puits .
- b.2. " de puits par injection de vapeur .
- b.3. Déplacement par l'eau chaude .
- b.4. Déplacement par la vapeur d'eau .

- c) Combustion in -situ

VIII / 3.3. Les procédés chimiques .

- a) Utilisation de solution aqueuses de polymères .

- a.1 Principe .
- a.2 Nature et propriété des solutions polymères
- a.3 Mise en oeuvre du procédé

- b) Utilisation de solutions de tensio-actifs

- b.1 Historique
- b.2 Action des tensio-actifs dans la récupération du pétrole
 - b.2.1 influence de la mouillabilité
 - b.2.2 influence de la tension interfaciale eau huile
- b.3 la récupération assistée à la soude
- b.4 Injection de mousse

- c) Utilisation des microémulsions

- c.1 Historique
- c.2 Hypothèse micellaire
- c.3 Structure des micelles
- c.4 Définition d'une microémulsion
- c.5 Structure d'une microémulsion
 - c.6 Stabilité d'une microémulsion
- c.7 Les différents types de microémulsions selon Winsor .
- c.8 Application des microémulsions à la récupération tertiaire du pétrole .

PARTIE EXPERIMENTALE :

Première partie :

I / Choix du tensio-actif .	40
II / Etude des caractéristiques du pétrole brut HRS 162.	41
II . 1 Caractéristique physico-chimiques .	
II . 2 Distillation A.S.T.M .	
II . 3 Distillation T.B.P	
II . 3 . 1 La distillation atmosphérique .	
II . 3 . 2 La distillation sous vide .	
II . 3 . 3 Analyse des gaz	
III/ Etude de l'efficacité d'un tensio-actif pour la récupération du pétrole brut HRS 162 .	43
III . 1 Rappel	
III . 2 But de la manipulation	
III . 3 Principe des expériences	
III . 3 . 1 Etalonnage de tensiomètre	
III . 4 Résultats obtenus pour le HRS 162	
III . 4 . 1 Commentaire .	
III . 5 Résultats obtenus pour la fraction lourde et la fraction légère .	
III . 5 . 1 Caractéristiques de la fraction lourde	
III . 5 . 2 Caractéristiques de la fraction légère .	
III . 5 . 3 Critère de choix	
III . 5 . 4 Résultats .	
III . 6 Conclusion .	
IV/ Essai de capillarité :	51
V/ Essai de formation de l'émulsion	54
V . 1 Rappel	
V . 2 But de la manipulation	
V . 3 Principe des expériences	
V . 3 . 1 Influence de la concentration en tensio-actif sur le temps de stabilité :	
V . 3 . 2 La fluence de la température de la stabilité des émulsions	
V . 3 . 3 Préparation des microémulsions .	

- V.4 Résultats .
- V.5 Conclusion .

Deuxième partie :

I/ Rappel	62
II/ Utilisation de l'hypochlorite de sodium en chimie organique	63
III/ Mode d'oxydation des chaines hydrocarboné par l'hypochlorite de sodium	65
IV/ Mode opératoire	66
V/ Conditions opératoires de la réaction d'oxydation	67
VI/ Conclusion	68

LISTE DES FIGURES

FIGURES DE LA PARTIE THEORIQUE:

- Figure 1: Structure d'une molécule d'asphaltène selon YEN
- Figure 2: Appareil de distillation ASTM
- Figure 3: Appareil de distillation TBP
- Figure 4: Coupe du milieu poreux
- Figure 5: Variation de la porosité en fonction du rayon de la sphère considéré
- Figure 6: Coupe du milieu poreux contenant deux phases fluides
- Figure 7: Angle de mouillage
- Figure 8: Gouttelette de pétrole piégée dans la roche sédimentaire
- Figure 9: Schéma d'une goutte de pétrole piégée par les forces capillaires
- Figure 10: Formation et croissance de digitation
- Figure 11: Apparition de l'imbibition
- Figure 12: Mécanisme de l'imbibition
- Figure 13: Production du pétrole par la méthode "gas - lift"
- Figure 14: Production du pétrole par injection d'eau
- Figure 15: Stimulation thermique par chauffage des puits
- Figure 16: Injection d'eau chaude dans un gisement
- Figure 17: Injection de vapeur d'eau dans un gisement
- Figure 18: Recupération du pétrole par la méthode de combustion "in-situ"
- Figure 19: Récupération du pétrole par injection de solution tensio-actif, suivie d'une injection d'une solution de polymère
- Figure 20: Micelle sphérique
- Figure 21: Micelle lamellaire
- Figure 22: Micelle de savon
- Figure 23: Micelle oléophile
- Figure 24: Diagramme de phase classique de WINSOR pour le système tensio-actif, alcool, eau, huile
- Figure 25: Principe du déplacement par un bouchon de microémulsion

FIGURES DE LA PARTIE PRATIQUE:

- Figure 1: Distillation ASTM du pétrole brut HRS162
- Figure 2: Distillation TBP du pétrole brut HRS162
- Figure 3: Variation de la tension superficielle du HRS162 en fonction de la température
- Figure 4: Variation de la tension superficielle du HRS162 en fonction de

la concentration du tensio-actif et de la température (courbe iso-concentration)

Figure 5: Variation de la tension superficielle du HRS162 en fonction de la concentration du tensio-actif et de la température (courbes iso-température)

Figure 6: Courbe de distillation ASTM de la fraction de lourde

Figure 7: Courbe de distillation ASTM de la fraction légère

Figure 8: Variation de la tension superficielle de la fraction lourde en fonction de la température

Figure 9: Variation de la tension superficielle de la fraction lourde en fonction de la concentration du tensio-actif et de la température

Figure 10: Variation de la tension superficielle de la fraction lourde (courbe iso-température)

Figure 11: Variation de la tension superficielle de la fraction légère en fonction de la température

Figure 12: Fraction légère: courbe iso-concentration

Figure 13: Fraction légère: courbe iso-température

Figure 14: Courbes iso-densité pour les trois fractions

Figure 15: Courbes iso-concentration pour les trois fractions

Figure 16: Variation du temps d'écoulement du pétrole HRS162 dans un capillaire en fonction de la température

Figure 17: Variation du temps de stabilité de l'émulsion en fonction de la concentration du tensio-actif

Figure 18: Variation de la température de destruction de l'émulsion en fonction de la concentration du tensio-actif

Figure 19: Variation de la tension superficielle de la microémulsion en fonction du rapport R et de la température

Figure 20: Variation de la tension superficielle de la microémulsion en fonction du rapport WOR et de la température

Figure 21: Montage expérimental.

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION

Le pétrole occupe une place de choix dans notre économie et notre vie quotidienne. Son importance provient de son rôle comme source d'énergie, et comme matière première pour l'industrie pétrochimique.

Depuis que le pétrole est exploité, plus de 65 milliard de tonnes ont été extraits du sous-sol. Cette quantité malgré qu'elle parait énorme, ne représente que le quart de l'huile contenue à l'origine dans les gisements découverts. Les trois autres quarts restent au fond et constituent la plus importante richesse que l'on puisse imaginer. Les méthodes de récupération classique permettent d'augmenter la quantité recuperée mais le taux d'amélioration reste très limité.

Des techniques nouvelles de récupération existent, les unes assez éprouvées, les autres encores balbutiantes, qui permettraient d'accroître l'efficacité de l'exploitation des gisements, jugées jusqu'ici peu attractives sur un plan économique, elles voient aujourd'hui leur mise en oeuvre remise en cause du fait de la détérioration des prix du pétrole, ce qui va certainement poser des problèmes énergétiques dans un future pas très éloigné.

L'injection de solution de tensio-actifs est parmi les anciennes méthodes non-classiques de la récupération du pétrole. Cette technique conduisait souvent à des résultats médiocres à cause de la mobilité excessive de ces solutions.

L'utilisation des microémulsions comme solutions d'injection est le dernier né des procédés de récupération assistée du pétrole; il suscite beaucoup d'espoir mais il n'en est encore qu'au stade expérimental.

Le présent travail consiste d'une part à examiner l'efficacité d'un tensio-actif (DDBSNa) pour la recuperation d'un pétrole Algérien (HRS162), en plus nous tenterons de produire un tensio-actif de type acide carboxylique par oxydation de ce brut à l'hypochlorite de sodium, cette oxydation permettra un drainage plus facile du pétrole.

CHAPITRE II

GENESE DU PETROLE BRUT

La décomposition de matière organique au sein de sédiments conduit à la formation d'un produit insoluble dans les solvants organiques traditionnels, appelé kérogène [1]

Ce dernier évolue dans le temps suivant les conditions de gisement (température, pression) en perdant des hydrocarbures légers et des petites molécules oxygénées H_2O , CO_2 ; il s'enrichit progressivement en carbone quelle que soit sa composition initiale

Les éléments contenus dans un kérogène sont : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et en moindres proportions le soufre, l'azote et différents métaux (V, Ni, Cu, Mo)

L'évolution d'un kérogène au cours de son enfouissement est représentée graphiquement en portant la variation du rapport atomique H/C en fonction de celle du rapport O/C selon le principe du diagramme de Van-Krevelen (2).

Lorsque le kérogène produit des hydrocarbures, ceux-ci peuvent migrer hors de la roche mère à travers des niveaux poreux et préalables sous l'influence de facteurs physiques divers et mal connus : densité, capillarité, diffusion, gaz vecteur et surtout gradient de pression.

Si ces niveaux poreux sont séparés de la surface par un niveau imperméable, l'huile peut être bloquée dans son déplacement, il ya accumulation et à la longue formation d'un gisement de pétrole.

La roche poreuse dans laquelle est immobilisée l'huile s'appelle la roche magasin.

CHAPITRE III

LES DIFFERENTES FAMILLES D'HYDROCARBURES PRESENTES DANS LE PETROLE BRUT

III .1. Les differentes familles chimiques :

On classe généralement en trois groupes les hydrocarbures présents dans le pétrole : paraffiniques , naphthéniques et aromatiques . une autre classe est actuellement ajoutée à ce classement , c'est la classe des résidus lourds (Asphaltènes et résines) .

III .1.1 Hydrocarbures paraffiniques :

Les hydrocarbures paraffiniques sont des hydrocarbures saturés de formule générale $C_n H_{2n+2}$: que l'on subdivise en deux groupes : les paraffines normales et les isoparaffines .

Les paraffines normales sont des hydrocarbures à chaînes droite unique alors que les isoparaffines sont des hydrocarbures saturés et ramifiés , qui présentent un groupe méthyle sur le deuxième atome de carbone. le nombre d'isomères possibles des paraffines croit avec leur masse moléculaire. Les isoparaffines de même poids moleculaire ont des propriétés physiques et chimiques très voisines et par suite de leur grand nombre leur identification est un problème difficile .

Un pourcentage élevé en paraffine influe sur la viscosité et sa variation avec la température , ainsi que sur le point d'écoulement et le point d'aniline qui sont élevés .

III .1.2 Hydrocarbures naphthéniques :

Sont des hydrocarbures saturés comportant un ou plusieurs cycles de formule générale $C_n H_{2n+2 - R_n}$, R_n étant le nombre de cycles naphthéniques .

Le nombre de cycles dans la molécule permet de classer les naphthènes en trois classes : monocycliques , bicycliques, et tricycliques.

Il est généralement admis que les dérivés saturés moncycliques

les plus abondants dans le pétrole sont ceux du cyclopentane et dicyclohexane. Pour les naphtés bicycliques on distingue des naphtés bicycliques à cycles condensés du type décaline, à cycles conjugués du type dicyclohexyl . De même pour les naphtés tricycliques, il existe des naphtés à cycles condensés et d'autre à cycles conjugués .

III.1.3. Hydrocarbures aromatiques :

Les hydrocarbures aromatiques, sont classés en deux types :

Les hydrocarbures aromatiques qui ne comportent que des cycles aromatiques et des chaînes latérales paraffiniques, et des hydrocarbures naphtéoaromatiques qui comptent, en plus des cycles naphténiques

Les hydrocarbures aromatiques purs qui se répartissent eux aussi en aromatiques mononucléaire, généralement abondants dans les coupes naphtha, en aromatiques trinuéaires, présents quant à eux dans les distillats moyens et en fin en aromatiques polynucléaires que l'on trouve dans les coupes lourdes .

III.1.4 Résidus lourds :

On trouve dans cette classe généralement les asphaltènes et les résines .

a) Définition des asphaltènes :

Les asphaltènes sont des hydrocarbures à base aromatique de structure amorphe . Ils sont présents dans le pétrole brut sous forme de particules colloïdales dispersées de différentes tailles .

La partie centrale des micelles d'asphaltènes consiste en un composant de grande masse et des hydrocarbures paraffinés de petite masse moléculaire et des hydrophiles ou aromatiques ainsi que des résines . Leur structure chimique est un anneau aromatique avec O_2 N_2 et S présents dans les ramifications hydrocycliques et de l'oxygène dans les groupements alkyles. [3]

Les asphaltènes sont des substances mal définis, ils ne correspondent pas à une famille définie d'hydrocarbures, jusqu'à présent la définition la plus répandue décrit les asphaltènes comme étant des constituants d'huile brut insolubles dans l'heptane normal applicable aux brutes, gazoil, huile lubrifiante neuve et aux produits bitumineux a été conçu sur la base de cette définition.

B) Composition élémentaire des asphaltènes :

La composition des asphaltènes contenus dans le pétrole dépend largement de la nature du solvant et des conditions de la séparation [4]

Les asphaltènes précipités à partir du pétrole ou de ses résidus lourds à l'aide d'alcane normaux (C_5 à C_8) sont des solides amorphes qui passent à l'état plastique visqueux à 200 - 290° C, et se décomposent à 290 - 300 °C dégageant des produits liquides et gazeux ainsi qu'un résidu solide dit coke .

Malgré la grande diversité des pétrole la teneur des asphaltènes en hydrogène varie bien peu :

entre 80 et 86 % (massique) pour le carbone, et entre 7,3 et 9,4% (massique) pour l'hydrogène . Le rapport C / H est aussi relativement constant (9 à 11) .

Les variations en teneur en hétéroatomes sont considérablement les plus importantes . Les asphaltènes peuvent contenir suivant la nature du pétrole , entre 1 et 9 % (massique) d'oxygène , 0 à 9 % de soufre , et 0 à 1,5 - 3 % d'azote .

L'oxygène des asphaltènes entre dans la composition des groupements hydroxyles , carbonyles, carboxyles ou esters.

Le soufre est inclus dans les éléments structuraux cycliques, comportant un noyau thiophénique ou tétrahydrothiophénique .

L'azote se trouve dans les structures cycliques à cycle pyridiques , ou pyrroliques , ces dernières ayant souvent la forme de complexes phorphyriques de vanadium ou de nickel.

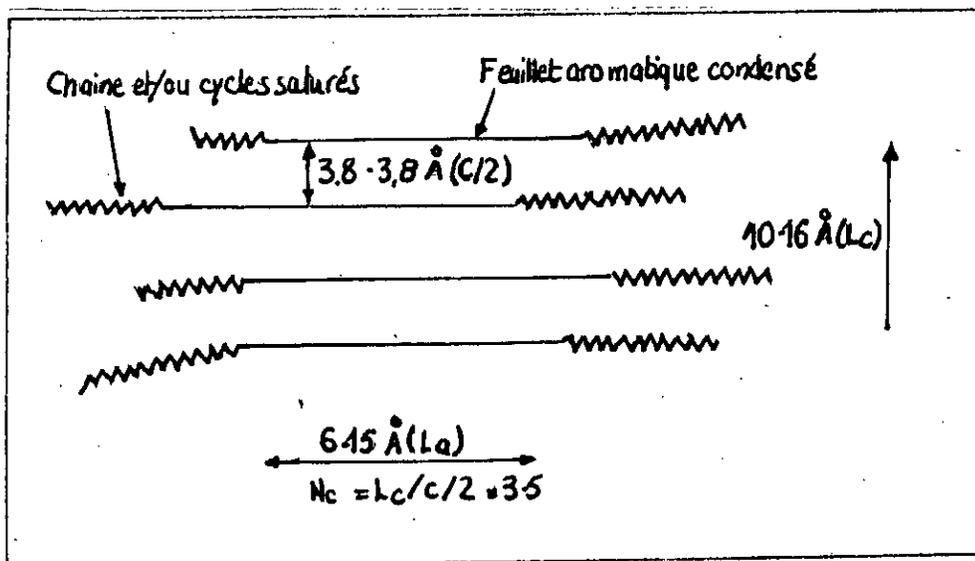
C) Structure des asphaltènes:

Les asphaltènes ont une structure très complexe. Beaucoup de modèles ont été proposés, mais le modèle le plus répandu est celui de T.F Yen [5] .

Le modèle repose sur 4 notions: feuillets, particules, micelles et agglomérats [6] Fig (1) .

Feuillets : c'est l'unité de base, composée de polyaromatiques, condensés de taille 1-1,5 mm, comportant des groupements fonctionnels des hétéroatomes (O,N,S) et de chaînes aliphatiques.

Particules : les feuillets sont empilés par 4 à 5 pour former des



Représentation schématique d'une particule d'asphaltène d'après les données de diffraction RX d'après YEN (1971, Speight et Al 1979)

- A - particule
- B - micelle
- C - agglomérat
- D - liaison faible
- N - atome métallique
- P - porphyrine

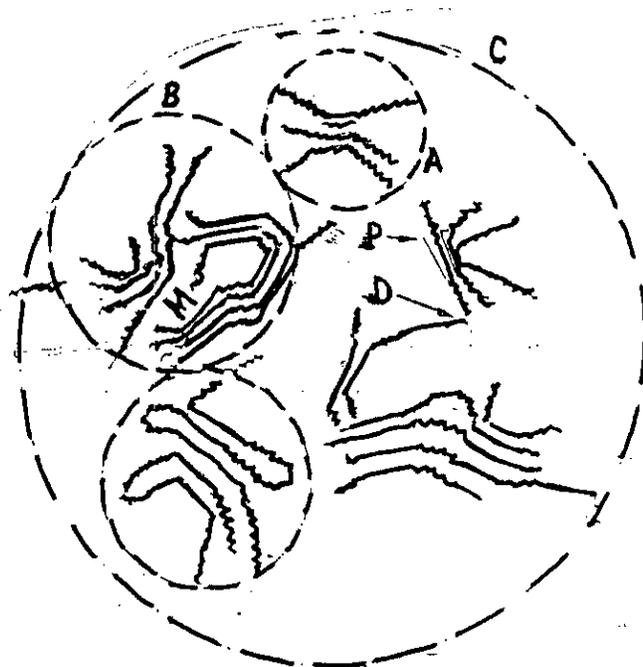


Fig 1 : Structure d'une molécule d'asphaltène selon YEN

particules colloïdales , agrégats ou micelles de différentes tailles.

Agglomérats: L'ensemble de particules ou micelles peuvent s'associer pour former un agglomérat.

Les différentes liaisons assurant la cohésion entre les diverses structures et sous structures sont :

- * Liaison donneurs-accepteurs entre feuillets aromatiques .
- * Liaisons hydrogène dans la cohésion des particules et micelles.
- * Liaison de covalence entre substituants aliphatiques et feuillets .
- * Forces de Van Der Walls qui régissent les interactions moléculaires

d) Etat des asphaltènes dans le pétrole brut :

Le comportement des asphaltènes dans le pétrole brut était depuis longtemps l'objet de plusieurs travaux . En fait il existe actuellement deux tendances pour la recherche d'une solution pour le problème de dépôt des asphaltènes .

Une école considère pour ces recherches, les asphaltènes comme étant des molécules dissoutes dans une phase liquide (le pétrole), et qui vont se précipiter, ou non suivant les conditions thermodynamiques [7] .

Une autre école considère les asphaltènes comme étant des particules solides de différentes dimensions, et qui sont suspendus dans le pétrole sous forme colloïdale . [8] , [9] , [10]

III . 2 Classification des pétroles :

L'énorme variation de la composition chimique, aussi bien dans la nature que dans la diversité des composants, rend très difficile une classification unique . Au point de vue d'une classification basée sur la proportion relative des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques, on utilise la dénomination suivante : un pétrole brut est à base paraffinique ou à base naphthénique suivant la prédominance de l'une ou l'autre classe dans les fractions légères . On ne parle pas de pétrole à base aromatique car les hydrocarbures appartenant à cette

famille n'ont jamais constitués la majeure partie des fractions légères .
En revanche, on emploie la dénomination à base asphaltique lorsque les fractions lourdes contiennent des produits semblables aux asphaltes naturels . (les asphaltènes)

Sacchannen donne les compositions suivantes pour les pétroles bruts typiques des trois séries pincipales :

Nature des hydrocarbures	Para	Naph	Arom
Parraffines	40	12	5
Naphtènes	48	75	15
Aromatiques	10	10	20
Asphaltènes	2	3	60

Tab (01): Classification de SACCHANNEN

CHAPITRE IV

ESSAIS PRELIMINAIRES SUR LE PETROLE BRUT

Les essais préliminaires effectués sur le pétrole brut sont des données de base qui permettent d'évaluer la nature et les différents schémas de raffinage possible . L'appareillage et le mode opératoire de ces essais sont normalisés de sorte que les résultats sont aisément reproductibles et comparables .

IV .1 La densité :

La densité est la caractéristique la plus employé pour connaître la qualité d'un brut . Elle présente également l'intérêt de connaître le degré de stabilisation du pétrole et les pertes accidentelles en produits légers dûes au conditions de prélèvement, de transport et de stockage .

La densité permet aussi de classer les pétroles bruts en pétroles légers ($0,77 \leq d \leq 0,84$), pétroles moyens ($0,84 \leq d \leq 0,89$) et pétroles lourds ($d \geq 0,89$) . [11]

IV .2 La viscosité :

La viscosité est un paramètre important à connaître dans de nombreux procédés industriels qui mettent en jeu des écoulements de fluides ou de transfert de quantité de mouvement .

La connaissance de la viscosité du pétrole, à différentes températures, est utile pour le calcul des débits à travers les pipe -lines et dans les échangeurs, ainsi que pour le choix des pompes . [11]

IV.3 Teneur en soufre :

Les pétroles bruts contiennent des dérivés soufrés dont le pourcentage peut varier dans une très large gamme, depuis des traces jusqu'à plus de 7 % en masse .

La connaissance de la teneur de soufre permet d'éviter les risques de corrosion des installations et d'empoisonnement des catalyseurs . [12]

IV.4 Le point d'écoulement :

Le point d'écoulement d'un pétrole brut est une caractéristique importante à connaître car il nous renseigne sur les limites de températures à respecter lors du pompage de celui-ci, particulièrement en hiver .

IV.5 Le point éclair :

Le point éclair caractérise la teneur en produits volatils et permet de connaître à quelle température le brut pourra être chauffé sans danger . Il définit ainsi ; les limites d'explosivité et les températures d'auto-inflammabilité . (11)

IV.6 La tension de vapeur:

La connaissance de la tension de vapeur d'un pétrole brut permet d'évaluer les pertes au stockage et de connaître les conditions de sécurité à observer lors de son transport . Elle permet aussi d'avoir des renseignements sur la quantité de produits légers, notamment les essences.

IV.7 Teneur en eau et sédiments:

La présence de l'eau et des sédiments dans le brut provoque de sérieux problèmes dans les installations de raffinage . Les problèmes liés à la corrosion des équipements et au bouclage des tubes, des fours et des échangeurs suite à des dépôts.

IV. 8 Résidu de carbone conradson:

Le résidu de carbone conradson nous renseigne sur la tendance à former du coke ou des dépôts charbonneux au cours d'une combustion incomplète du pétrole brut ou par suite de présence d'un fort pourcentage de produits lourds et pas assez de légers.

IV.9 Teneur en asphaltène.

Les asphaltènes sont connus pour leur grande facilité à s'associer en solution. Cette association gêne les opérations de récupération du pétrole, puisqu'elle conduit dans certaines conditions de température, de concentration et de qualité du solvant, à la formation de dépôt. (13)

IV.10 .1 Distillation A.S.T.M.

Cette distillation permet de prévoir le comportement global du brut lorsqu'il est soumis à une distillation fractionnée. Elle est moins sélective que cette dernière mais présente l'avantage d'être plus rapide Fig (2).

IV.10.2 Distillation T.B.P:

C'est une distillation discontinue qui permet la séparation des constituants d'un mélange en tête de colonne en fonction de leur températures d'ébullition. Fig (3)

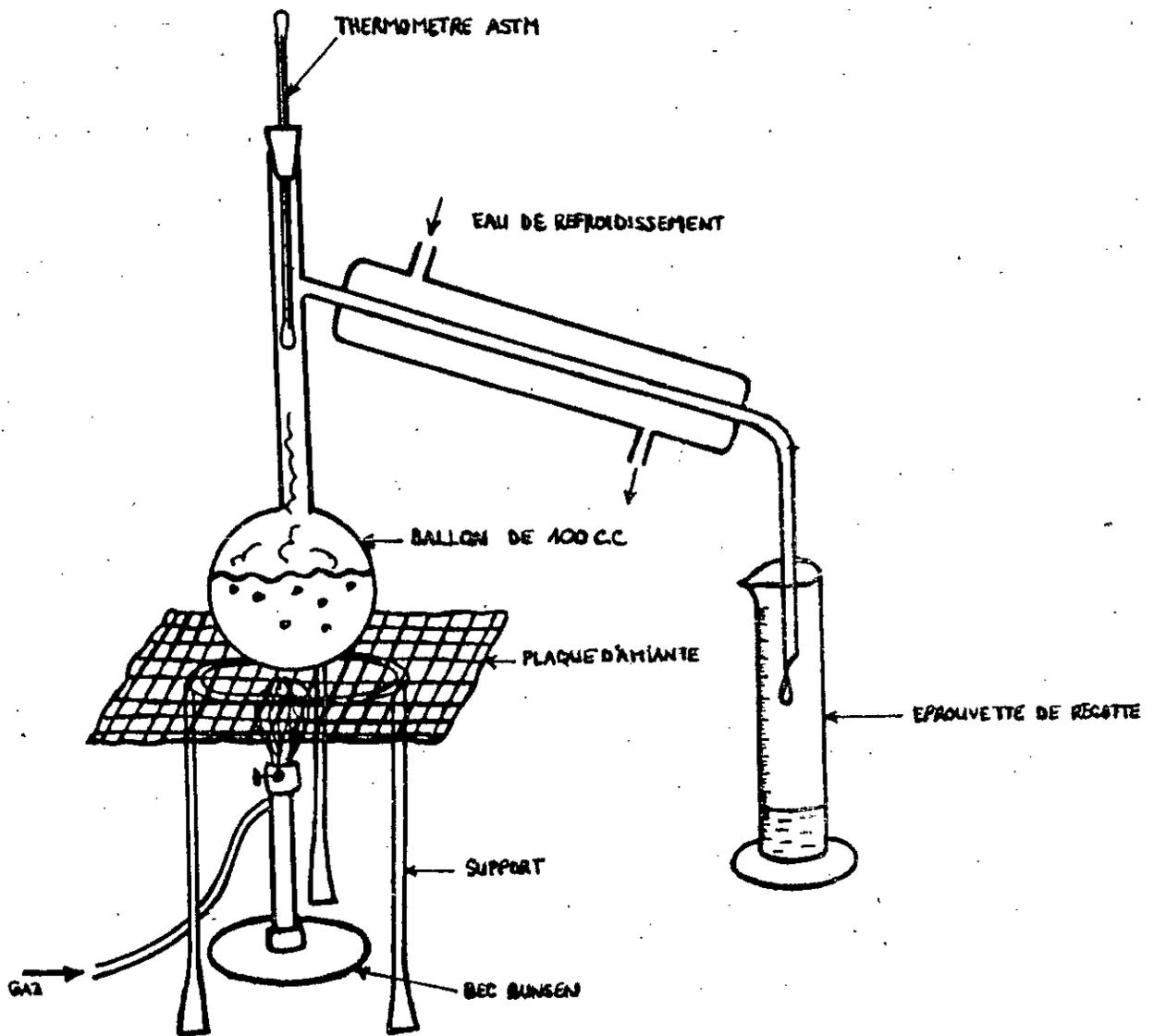
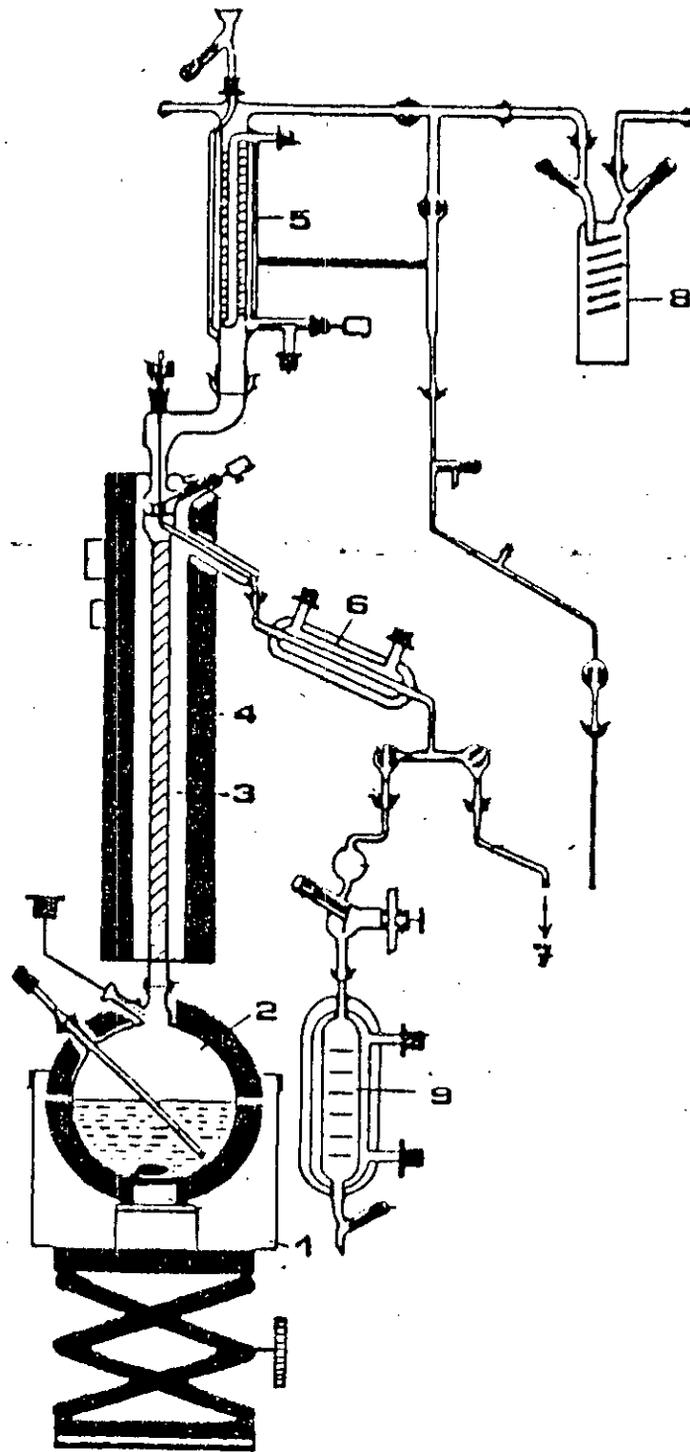


Fig 2 : Appareil de distillation ASTM



1. BAIN CHAUFFANT A CHEMISE ISOLANTE
2. ALAMBIC DE 6 LITRES
3. COLONNE A GARNISSAGE
4. CHEMISE CHAUFFANTE DE COMPENSATION
5. CONDENSEUR PRINCIPAL A TRIPLE CHEMISE
6. REFRIGERANT DE DISTILLATION A TRIPLE CHEMISE
7. VERS COLLECTEUR AUTOMATIQUE DE FRACTIONS
8. REFRIGERANT DE GAZ
9. RECIPIENT DE DISTILLATION A TRIPLE CHEMISE

Fig 3 : Appareil de distillation TBP

CHAPITRE V

DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERES PAR LES DIFFERENTES TECHNIQUES D'ANALYSE

V. 1 . La chromatographie en phase gazeuse (C.P.G) :

La chromatographie est une méthode physique de séparation des constituants dans un mélange. Elle consiste à séparer en vue de leur identification et éventuellement de leur dosage, les constituants d'un mélange grâce à la migration différentielle de ces constituants au travers de systèmes formés par deux ou plusieurs phases qui leur manifestent des affinités préférentielles .

En C.P.G, pour séparer les constituants d'un mélange de gaz ou de liquides volatiles, on en réalise la dilution dans un gaz tel que l'hydrogène, l'hélium, l'azote, etc ..., qui sert de gaz vecteur.

Ce mélange gazeux appelé phase mobile est envoyé sur une colonne qui peut-être analytique (2 à 3 m de long) ou capillaire (50 à 100 m de long) . Les colonnes analytiques sont remplies d'un matériau qui constitue la phase fixe ou stationnaire qui peut-être un solide absorbant ou en encore un liquide peu volatil fixé sur un support solide inerte. Quant aux colonnes capillaires la phase stationnaire imprègne les parois de celle-ci chaque constituant sera alors élué par le gaz vecteur et il s'établit en chaque point de la colonne un équilibre entre la fraction du soluté retenu par la phase fixe et celle qui subsiste dans la phase mobile.

Cette répartition sera déterminée par un coefficient de partage que l'on définit comme suit :

$$K = \frac{\text{Poids de soluté par unité de volume de phase fixe}}{\text{Poids de ce même soluté par unité de volume de phase mobile.}}$$

On définit également un facteur de rétention du soluté qui est :

$$R_f = \frac{\text{Vitesse du soluté}}{\text{Vitesse du gaz vecteur}} < 1$$

R_f est une caractéristique d'un constituant élué dans des conditions opératoire choisie, et ne dépend que de la valeur de K qui est caractéristiques du couple soluté phase mobile. Ainsi, des solutés

différents présentent des coefficients de partage différents, introduits ensemble dans un mélange en tête de colonne chromatographique vont en sortir à des instants différents et se trouveront par ce fait plus ou moins séparés, de telle sorte qu'un détecteur convenable (catharomètre ou surtout détecteur à ionisation de flamme), placé à la sortie, permet après étalonnage, leur identification et leur dosage quantitatif.

Cette méthode présente l'avantage d'être rapide, souple, cependant elle possède des limites dans le cas des substances peu volatiles, des substances sensibles à une élévation même modérée de la température et enfin des substances ionisées qui sont généralement très peu volatiles, il est à signaler enfin, qu'un pétrole brut peut contenir jusqu'à 1500 hydrocarbures [22], [23].

V. 2. La chromatographie en phase liquide H.P.L.C.

La chromatographie en phase liquide est une méthode de séparation qui utilise un liquide (solvant) comme phase mobile. Cette technique sur colonne, bien que très ancienne, a été relativement peu utilisée jusqu'à ces dernières années depuis la réalisation de colonnes très efficaces utilisant de hautes pressions pour pomper le solvant éluant à travers la colonne et donnant ainsi des vitesses d'éluion comparables à celles de la chromatographie liquide "à grande vitesse", "sous haute pression", ou encore "à haute performance" (H.P.L.C.).

Pour la détection des hydrocarbures, on a recours à l'utilisation de détecteur: réfractomètre différentiel (emploi universel) et détecteur U.V -visible (permettant la détection de composés ayant une ou plusieurs doubles liaisons).

En chromatographie en phase liquide, quatre mécanismes différents peuvent expliquer le phénomène de séparation, donc de rétention :

- * Absorption de solutés sur une phase stationnaire absorbante : on parle dans ce cas de chromatographie d'absorption liq-solide.
- * "Dissolution" des solutés dans une phase stationnaire liquide : c'est la chromatographie de partage liquide-liquide.
- * Fixation des solutés sur des sites ioniques de la phase stationnaire : c'est la chromatographie d'échange d'ions.
- * Filtration de solutés selon leur grosseur sur une phase stationnaire poreuse : c'est la chromatographie par perméation de gel.

Dans la majorité des cas, la séparation fait intervenir

simultanément, au moins deux des mécanismes cités précédemment [26], [27], [31].

V. 3. Spectrométrie de masse couplage avec la chromatographie en phase gazeuse (CG/SM) :

La spectrométrie de masse a pour objet l'étude des ions ou des molécules chargées formées à partir d'un échantillon dans des conditions appropriées. Elle concerne aussi l'étude des spectres d'intensité relative en fonction du rapport "m/e" entre la masse et la charge de chaque espèce d'ion, c'est à dire du nombre de masse.

Dans un spectromètre de masse, les ions généralement produits par bombardement électronique de l'échantillon sont accélérés puis déviés dans un champ magnétique, avec formation d'un certain nombre de faisceaux qui dépend du nombre de masse des ions. Ce spectre est obtenu par balayage progressif.

La spectrométrie de masse est une méthode analytique puissante qui trouve ses applications dans des domaines aussi variés que l'analyse structurale de composés organiques.

La détermination de la constitution des corps purs et des mélanges, ou celle du degré d'abondance des isotopes. [32], [32].

Cette technique est particulièrement intéressante dans le cas d'hydrocarbures lourds, recouvrant la gamme des masses moléculaire allant de 200 à 700. Cependant l'analyse des fractions pétrolières par spectrométrie de masse est très délicate, l'identification des différents constitue en particulier ceux dont la masse moléculaire est élevée. Une solution élégante consiste à associer directement un spectromètre de masse à un chromatographe en phase gazeuse qui constitue l'instrument de séparation.

Le spectromètre de masse ainsi branché en série à la sortie du capillaire constitue un outil analytique très performant notamment par l'utilisation des spectre étalons mémorisés, l'appareil procédant lui-même à l'identification [25], [28].

V. 4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire R.M.N et R.P.E :

Les molécules sont formés d'atomes qui à leur tour sont constitués de noyau et d'électrons.

Les électrons sont généralement appariés selon le principe de Pauli de sorte que les moments magnétiques orbitaux et les moment de spin s'annule par compensation.

Cependant, Il peut se produire que les électrons reste non appariés comme dans le cas des substances paramagnétiques ou encore radicaux organiques.

Les états magnétiques étant contifiés (ZEEMAN), il est possible de stimuler le passage d'un état inférieur à un état supérieur au moyen d'une excitation appropriée.

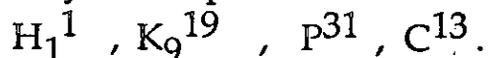
Dans le cas des électrons cette absorption d'énergie peut être détectée par un appareil dit de résonance paramagnétique électronique (R.P.E).

Les noyaux peuvent être le siège d'un magnétisme lorsqu'ils possèdent les spins nucléaires différents de zéro. L'absorption d'énergie est détectée par un appareil dit de résonance magnétique nucléaire (R.M. N).

En règle générale les valeurs de spin "I" dépendent du noyau où plus précisément de son nombre de masse "A" et de son numéro atomique "Z".

Le ^{12}C et ^{16}O ainsi que ^{32}S ont un spin nulle et ne donne pas lieu au phénomène de résonance, bien que possédant un spin non nulle le Déterium et généralement invisible, par suite de son moment magnétique qui est cent fois plus faible que celui de l' H_2

Les noyaux les plus étudiés en chimie organique sont :



Depuis quelques années, le champs d'application de cette technique s'est élargit au domaine des hydrocarbures pour l'analyse des bruts et des produits pétroliers.

L'enregistrement d'un spectre C^{13} d'un brut permet d'obtenir très rapidement le rapport aliphatique sur aromatique de ce brut, et présente un avantage de distinguer entre les atomes de carbone dans les ramifications saturées des aromatiques [24], [30].

V. 5. Spectroscopie infra-rouge :

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux vibrations de l'énergie de vibration moléculaire.

La vibration d'une molécule peut être considérée comme harmonique et

décomposée de ce fait en un nombre fini de vibrations simples, ces vibrations, qui implique une variation du moment dipolaire, créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. L'intensité d'absorption étant proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire.

Une molécule à plus de deux atomes donne un spectre complexe et il est difficile de rattacher les spectres expérimentale aux bases théoriques. On peut cependant adopter comme base d'interprétation du spectre expérimental le fait que la fréquence d'absorption dépend de la masse relative des atomes, des constantes de force entre les liaisons et de la géométrie des atomes dans la molécule.

L'identification des bandes de vibrations de valence peut être faite approximativement par la loi de HOOK qui dans le cas de deux atomes s'écrit :

$$V = \frac{1}{2\pi e} \left(\frac{k}{M_x M_y / (M_x + M_y)} \right)^{0,5} \quad (5.1)$$

K = Constante des forces de liaisons en dyne / cm.
 M_x, M_y = Masse des atomes.

Les données fournies par les spectres I.R, bien que fort utiles, ne sont pas toujours suffisantes pour permettre une détermination correcte et complète de la structure des molécules étudiés. Néanmoins, cette technique appliquée au pétrole brut et à ses fractions, permet de déterminer leurs nature en donnant la répartition des hydrocarbures paraffinique et aromatiques.

S_1 de la bande à 1610 cm^{-1} traduisant les vibrations des liaisons c=c du moyen aromatique, nous renseigne sur la teneur en composés insaturés. Quant aux paraffines, leur teneur est exprimée par l'aire S_2 de la bande 720 cm^{-1} caractéristique des vibrations de la liaison C=C dans les chaînes longues.

Le rapport $a = S_1 / S_2$ sert d'indice d'aromaticité du pétrole [26] , [29]

V. 6 . Spectroscopie Moléculaire dans le visible et l'U.V :

Les spectres dans cette région sont dus aux transitions électroniques ils correspondent à des spectres d'émission ou d'absorption .

Dans un atome, une vibration de l'énergie électronique donne naissance à une seule raie spectrale. Dans une molécule, au contraire une telle variation s'accompagne généralement d'un accroissement ou d'une diminution des énergies de vibration et de rotation, ce qui entraîne l'apparition d'un "système de bandes" et non plus d'ondes vérifiant la relation :

$$V = V_e + V_{\text{vib}} + V_{\text{rot}} \quad (5.2)$$

V_e = désigne la composante électronique.

Les deux autres nombres d'onde correspondent aux divers spectres de rotation - vibration. [BROW]

La spectroscopie U.V ne permet d'identifier et de doser que les hydrocarbures à donner des spectres d'absorption dans l'ultra-violet moyen : 200-400 nm [26], [29]

CHAPITRE VI

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION DU PÉTROLE ET DE SES FRACTIONS PAR LES MÉTHODES EMPIRIQUES

Vu la complexité de la composition du pétrole brut et de ses fractions, et la grande difficulté d'analyser de tels mélanges, beaucoup de modèles empiriques ont été proposés, qui nécessitent que la connaissance d'un petit nombre de caractéristiques physiques faciles à déterminer.

VI.1. Méthode n. d. M :

Cette méthode nécessite la connaissance de la masse moléculaire, l'indice de réfraction et la densité. Elle permet de calculer, soit les pourcentages d'atomes de carbone C_p , C_n , C_a présents dans les trois familles chimiques soit encore les nombres de cycles aromatiques R_A et naphthéniques R_n intervenant dans la structure. [14]

n ET d MESURÉS A 20°C		n ET d MESURÉS A 70°C	
$V = 2,51 (n - 1,4750) - (d - 0,8510)$ $W = (d - 0,8510) - 1,11 (n - 1,4750)$		$V = 2,42 (n - 1,4600) - (d - 0,8280)$ $W = (d - 0,8280) - 1,11 (n - 1,4600)$	
V > 0	$\% C_A = 430 V + \frac{3\ 660}{M}$ $R_A = 0,44 + 0,055 MV$	V > 0	$\% C_A = 410 V + \frac{3\ 660}{M}$ $R_A = 0,41 + 0,055 MV$
V < 0	$\% C_A = 670 V + \frac{3\ 660}{M}$ $R_A = 0,44 + 0,080 MV$	V < 0	$\% C_A = 720 V + \frac{3\ 660}{M}$ $R_A = 0,41 + 0,080 MV$
W > 0	$\% C_R = 820 W - 3 S + \frac{10\ 000}{M}$ $R_T = 1,33 + 0,146 M (W - 0,005 S)$	W > 0	$\% C_R = 775 W - 3 S + \frac{11\ 500}{M}$ $R_T = 1,55 + 0,146 M (W - 0,005 S)$
W < 0	$\% C_R = 1\ 440 W - 3 S + \frac{10\ 600}{M}$ $R_T = 1,33 + 0,180 M (W - 0,005 S)$	W < 0	$\% C_R = 1\ 440 W - 3 S + \frac{12\ 100}{M}$ $R_T = 1,55 + 0,180 M (W - 0,005 S)$

Tab (02) : Méthode n.d.M

VI. 2. Méthode n.d.PA:

Cette méthode nécessite la connaissance de l'indice de réfraction, la densité et le point d'aniline. Elle permet de déterminer le pourcentage d'atome de carbone des trois familles chimiques par les relations suivantes : [14]

$$\begin{aligned} \% \text{ Ca} &= 1039 + n - 470.4 d - 0,315 \text{ PA} - 1094,3 \\ \% \text{ Cn} &= -1573,3 n + 840.15 d - 0,4619 \text{ PA} + 1662,2 \\ \% \text{ Cp} &= 100 - (\% \text{ Ca} + \% \text{ Cn}) \end{aligned} \quad (6.1)$$

VI. 3 Méthode de Riazi-Daubert :

Le modèle proposé permet de calculer la composition des fractions pétrolières, en connaissant deux paramètres Ri et VGC . [14]

$$\text{Ri : Refractivity intercept : } \text{Ri} = n - d^{20}_{\text{D}} / 2 \quad (6.2)$$

VGC : Viscosity gravity constant

$$\text{VGC} = \frac{10 \text{ SpGr} - 1,0752 \text{ Log (V-38)}}{10 - \text{Log(V-38)}} \quad (6.3)$$

avec : n : L'indice de réfraction
d : la densité
SpGr : Specific gravity
V : Viscosité à 100 °F

- Pour les fraction légères (M < 200) :

$$\begin{aligned} \text{Xp} &= -23.94 + 24.21 \text{ Ri} - 1.092 \text{ VGF} \\ \text{Xn} &= 41.14 - 39.43 \text{ Ri} + 0,627 \text{ VGF} \\ \text{Xa} &= -16.20 + 15.22 \text{ Ri} + 0.465 \text{ VGF} \end{aligned} \quad (6.4)$$

- Pour les fractions visqueuses (M > 200) :

$$\begin{aligned} \text{Xp} &= -9.00 + 12.53 \text{ Ri} - 4.228 \text{ VGC} \\ \text{Xn} &= 18.66 - 19.90 \text{ Ri} + 2.973 \text{ VGC} \\ \text{Xa} &= -8.66 + 7.37 \text{ Ri} + 1.255 \text{ VGC} \end{aligned} \quad (6.5)$$

VI. 4. Méthode Dermoune - Chitour :

Pour une température variant de 40 à 200° C on a [15]:

$$\begin{aligned} \text{Xp} &= -6244.549 \text{ A} + 2.854.10 \text{ B} + 1.4647 \\ \text{Xn} &= 7793.582 \text{ A} - 7.072.10 \text{ B} - 0.2973 \\ \text{Xa} &= -1549.033 \text{ A} + 4.2190.10 \text{ B} - 0.1673 \end{aligned} \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \text{A} &= d / M \quad \text{et} \quad \text{B} = n \\ \text{M: } &\text{masse moléculaire} \end{aligned} \quad (6.8)$$

CHAPITRE VII

LE PROBLEME DE PIEGEAGE DU PETROLE DANS LES GISEMENTS

VII . 1 . Les Roches réservoirs:

Les roches réservoirs, doivent à la fois être poreuses, pour contenir du pétrole et ou du gaz, et perméabilise, pour permettre l'écoulement des fluides qu'elles renferment, elles appartiennent à deux groupes principaux :

- Celui des roches sableuses ou gréseuses, formées principalement par l'accumulation de grains de quartz plus ou moins cimentés entre eux.
- Celui des roches carbonatées comprenant de nombreux types de calcaires et de dolomies.

La première qualité que doit présenter une roche réservoir est sa porosité, plus la porosité est forte, plus la roche sera susceptible d'emmagasiner des fluides, (eau, pétrole, gaz)

VII . 1 . 1 La porosité :

La porosité total $@_t$ d'un bloc élémentaire de métier poreux est définie par :

$$@_t = V_p / V \quad (7.1)$$

où V_p : est le volume des pores .
 V : le volume extérieur total du bloc .

Elle ne présente en général pas d'intérêt, car seuls les pores accessibles jouent un rôle actif . On définit donc la porosité utile :

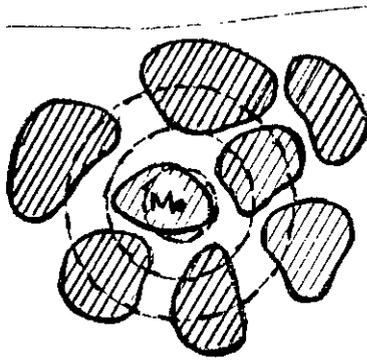


Fig 4 : Coupe du milieu poreux

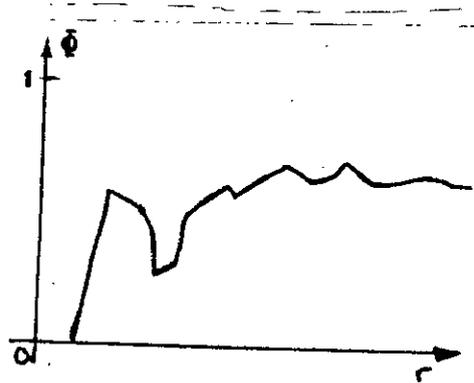


Fig 5 : Variation de la porosité en fonction du rayon de la sphère considérée

$$\phi = V_{pa} / V \quad (7.2)$$

où V_{pa} : est le volume des pores accessibles (c'est à dire communiquant entre eux) du bloc.

Dans les milieux ordinairement rencontrés dans les gisements, la porosité est de l'ordre de 0,05 à 0,25

Représentation d'un milieu poreux :

Considérons un milieu quelconque Fig (3) et un point M de ce milieu, choisi au sein de la partie solide du milieu à chaque sphère de rayon r, centrée en M nous pouvons associer une porosité $\phi(r)$, définie comme le rapport du volume des pores contenues dans la sphère au volume de cette sphère .

$\phi(r)$: est une fonction de (r) . Fig (5) .

VII . 1 . 2 . La Perméabilité :

Pour qu'une roche puisse être appelée roche réservoir il faut non seulement qu'elle présente une porosité mais aussi une perméabilité . L'unité utilisée pour mesurer la perméabilité d'une roche est le Darcy. C'est l'unité mesurant la perméabilité d'un milieu dans lequel un fluide ayant une viscosité de 1 cp peut être déplacé au taux de 1 cm^3 à travers une section de 1 cm^2 sous un gradient de pression d'une atmosphère .

La perméabilité d'une roche-réservoir est estimée très bonne lorsqu'elle est comprise entre 100 et 1000 milli Darcy, bonne entre 10 et 100 et faible entre 1 et 10. [33]

La mesure de la perméabilité d'un échantillon de milieu poreux est assez facile au laboratoire.

VII . 1 . 3 . La pression capillaire :

lorsque deux fluides non miscible (ex: huile et eau) existent au repos dans un bloc élémentaire de milieu poreux, ils se répartissent à l'intérieur des pores selon les lois de la capillarité et de l'hydrostatique . Fig (6).

Les deux fluides sont à des pressions différentes P_e et P_h la pression dans le fluide non mouillant (l'huile) étant la plus élevée, on appelle pression capillaire la différence de pression .

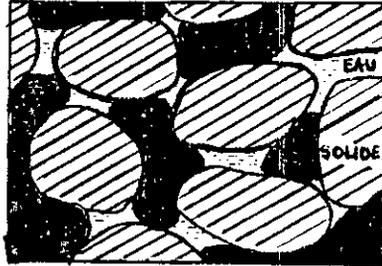


Fig 6 : Coupe du milieu poreux contenant deux phases fluides

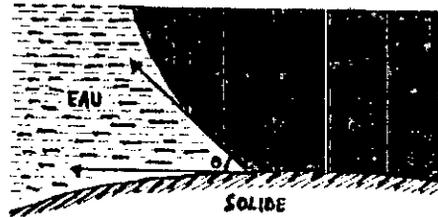


Fig 7 : Angle de mouillage

$$P_c = P_h - P_e \quad (7.3)$$

VII . 1 . 4 . La tension interfaciale :

Les deux fluides sont séparés par une surface dite "interface " dont la courbure en chaque point, est liée à la tension interfaciale du couple du fluide considéré et à la différence des P_e et P_h .

La tension interfaciale dépend de :

- La composition des fluides en présence.
- La température .
- La pression .

Sa valeur à l'équilibre thermodynamique bien déterminée est liée à la structure de l'interface entre les fluides, et notamment à la présence de certains corps absorbés sur cette interface à une concentration différente de celle de ces même corps au seins des phases fluides .

D'autre part, l'interface entre les deux fluides se raccorde avec la surface séparant l'espace poreux de l'espace occupé par le solide (dite "interface fluide-solide") selon un angle Θ bien déterminé, appelé angle de mouillage .

Si cet angle, mesuré dans la phase eau, est $< 45^\circ$ (comme dans la fig (7)), on dit que la phase eau est la phase mouillante et la phase huile est la phase non mouillante.

Cet angle Θ est lié aux tensions interfaciales γ (eau, solide) et γ (huile, solide) et γ (eau, huile) par la relation .

$$\gamma \cdot \cos \Theta = \gamma_{hs} - \gamma_{es} \quad (7.4)$$

VII . 1 . 5 . La tension superficielle :

La rétention préférentielle de l'huile dans les roches réservoirs est due à la différence de "tension superficielle" existant entre l'eau et le pétrole . La tension superficielle de l'eau est en effet trois fois en moyenne à celle d'une huile brute et de ce fait l'eau pénètre trois fois plus facilement que l'huile dans les micropores des argiles et des sables fins et ne peut en être chassée que trois fois plus difficilement, l'huile sera ainsi amenée à se localiser dans les sédiments grossiers à gros pores et ne pourra pas pénétrer dans les micropores que l'eau aura envahis ,il résulte de cela que lorsqu'une émulsion d'huile et d'eau est exprimée

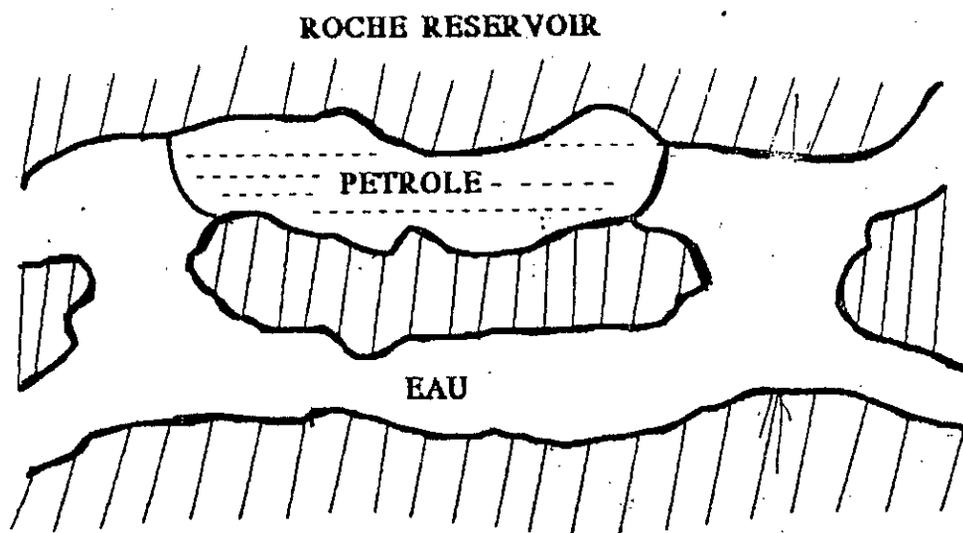


Fig 8 : Gouttelette de pétrole piégée dans
la roche sédimentaire

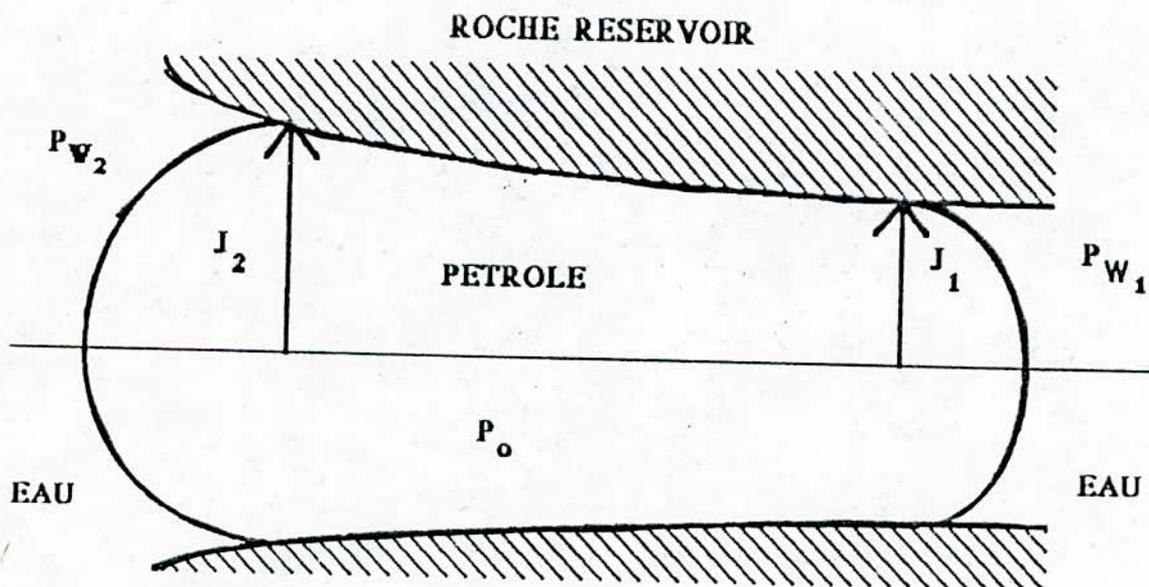


Fig 3 : Schéma d'une goutte de pétrole piégée par les forces capillaires

d'une roche- mère sous l'effet du tassement et atteint une roche-réservoir voisine, elle même surmontée par une couverture argileuse, les gouttelettes d'huile sont arrêtées à la limite supérieure du réservoir et s'y accumulent sans pouvoir poursuivre leur course dans les micropores remplis d'eau de la couverture . [33]

VII . 2 . Les différents types de piégeage du pétrole :

VII . 2 . 1 . Piégeage au niveau des pores :

Au sein du gisement, les gouttes d'huile sont entourées par la roche réservoir et l'eau Fig (8) . Ces gouttes sont piégées entre les pores par des forces capillaires . Une force hydrodynamique donne naissance à une différence de pression de part et d'autre des deux interfaces eau-huile de la goutte . Cette différence de pression est équilibrée par la force capillaire due à la différence des courbures des deux interfaces eau-huile de la goutte de pétrole . Fig (9)

La différence de pression à chaque interface de la goutte est donnée par la relation de Laplace :

$$P_0 - P_{w1} = \gamma \cdot J_1 \quad (7.5)$$

$$P_0 - P_{w2} = \gamma \cdot J_2 \quad (7.6)$$

avec : P_0 : la pression de la phase huile .

P_{w1}, P_{w2} : La pression de la phase eau en avant et en arrière de la goutte respectivement .

γ : La tension interfaciale eau-huile .

J_1, J_2 : Les courbures principales des deux interfaces .

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

$$P = P_{w2} - P_{w1} = \gamma (J_1 - J_2) \quad (7.7)$$

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

$$J_1 = 2\gamma/R_1 \quad (7.8)$$

$$J_2 = 2\gamma/R_2 \quad (7.9)$$

La différence des pressions capillaires serait égale à :

$$P = 2\gamma(1/R_1 - 1/R_2) \quad (7.10)$$

Cette équation montre l'importance des forces capillaires, qui gênent le déplacement de l'huile dans les pores de la roche sédimentaire . [19]

a) - Piégeage dû à l'irrégularité de forme des pores:

Si nous avons un schéma comme représenté dans la figure (10) le gros capillaire n'est pas régulier mais se termine à chaque extrémité par un étranglement , le piégeage du pétrole brut est sûr dans tous les cas, car une fois l'huile court-circuitée dans le gros capillaire , les forces de surface s'opposeront toujours à l'avance de l'huile vers une zone où le capillaire se rétrécit . Les pores malheureusement, présentent souvent des formes pouvant se ramener à ce schéma .

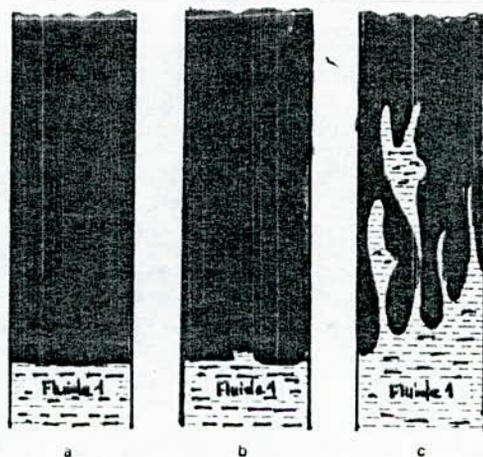
Au point de vue morphologie des pores ce sont essentiellement les étranglements, les différences de dimensions et les inter-communications qui constituent les facteurs de piégeage .

b) - Piégeage dû à l'hétérogénéité de la constitution de la roche :

Les roches ne sont pas homogène dans leur constitution physique et chimique. On sait, par exemple, que bien souvent de l'argile se trouve emprisonnée dans certaines pores de la roche. Suivant la nature chimique de la roche, suivant sa composition en surface, l'affinité de la roche pour l'un ou l'autre fluide se trouvera différente . Les énergies de surface correspondant aux interfaces de la roche avec l'eau et avec l'huile pourront donc différer d'un point à un autre et donc aussi les "angles au contact " .

VII . 2 . 2 . Piégeage macroscopique - DIGITATION :

Soit un gisement où la production de pétrole se fait sans poussée d'une nappe aquifère active; supposons que ce gisement possède une structure hétérogène et présente des zones de perméabilité différentes, très souvent les gisements possède une structure hétérogène et présentent ainsi des strates aux propriétés différentes .



- a : Etat initial
- b : Début de formation d'une digitation
- c : Digitations développées

Fig 10 : Formation et croissance
de digitations

Si dans ces conditions l'eau se trouve être moins visqueuse que l'huile elle aura tendance à avancer plus vite dans les zones à forte perméabilité où les pores sont plus gros ; c'est ce que l'on appelle le phénomène de digitation . Fig (10)

De cette manière des "flots" chargés d'huile peuvent se trouver complètement entourés d'eau et d'huile et emprisonnés.
Elle ne pourra alors sortir que sous l'effet des phénomènes d'imbibition aidée par la gravitation, à moins que l'on injecte en récupération assistée des produits visqueux (solution de polymères) .

VII . 2 . 3 . L'imbibition :

Dans un gisement fortement fracturé, la circulation des fluides, la montée d'eau se font de préférence par les fractures, et des portions entières de roche peuvent se trouver contournées par l'eau .

a) - Mécanisme de l'imbibition :

Deux tubes capillaires de diamètres différents, tous deux mouillables à l'eau et remplis d'huile sont mis bout à bout fig (11) . La pression capillaire à chaque extrémité tend à y faire entrer l'eau, mais celle-ci est plus forte du côté du capillaire fin . L'eau y entre donc, obligeant l'huile à sortir du côté du gros capillaire .

Il en est ainsi pour une roche remplie d'huile trempée dans l'eau : l'eau y entre par les petits capillaires, obligeant l'huile à sortir par les plus gros .

Ce mode de production implique que la roche soit préférentiellement mouillable à l'eau, sinon rien ne peut en sortir .

Le schéma de la figure (12) le montre, les forces de surface provoquent le remplissage des petits capillaires par l'huile aux dépens des plus gros, mais ces mêmes forces capillaires s'opposent à la sortie de l'huile et à l'entrée d'eau .

Un fort abaissement de tension interfaciale peut annuler l'imbibition .

b) - Action conjuguée des forces de gravitation :

Quand le gisement est fracturé en gros blocs la gravitation peut avoir une action conjuguée avec les forces d'imbibition, celle-ci est due aux différences de niveau entre le front d'eau dans la roche et celui dans la fracture . Si celle-ci est, par exemple de 1 m, il en résultera dans la roche un gradient de pression de l'ordre de 2.10^3 Pascal par mètre si la différence de densité entre l'eau et l'huile est de 0.2.

C'est l'ordre de grandeur de pression existant dans les déplacements .

La présence d'eau interstitielle dans le milieu poreux rend beaucoup plus complexes les phénomènes d'imbibition et en diminue l'efficacité pour la production .

Il est aussi indispensable que la roche soit préférentiellement mouillable à l'eau .
[19]

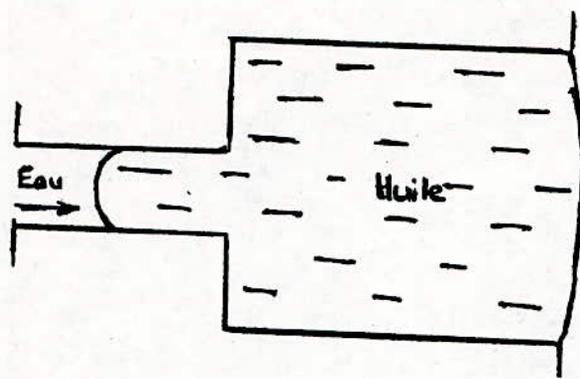


Fig 11 : Apparition de l'imbibition

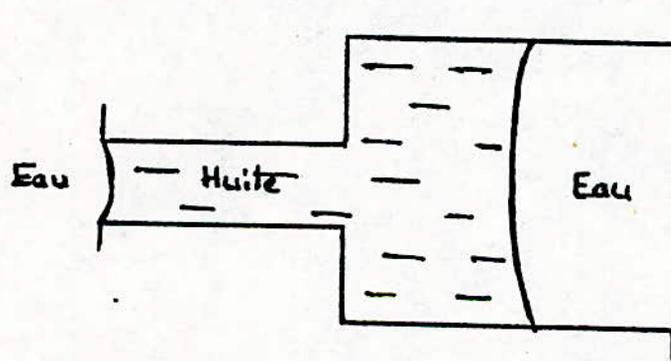


Fig 12 : Mécanisme de l'imbibition

CHAPITRE VIII

LES DIFFERNTES METHODES DE RECUPERATION DE PETROLE

La récupération du pétrole se fait par l'intermédiaire de puits percés au travers du gisement . Dans telles conditions de nombreux problèmes se poseront pour la récupération du pétrole en place, et du fait de la nature poreuse de la roche du gisement, de la superficie immense des interfaces en présences les phénomènes de surface joueront un rôle important .

Compte tenu des mécanismes physiques en jeu, il n'est pas possible de récupérer tout le pétrole en place dans un gisement . Le taux de récupération, défini comme le rapport du volume d'huile produite au volume des réserves initialement en place, est nécessairement inférieur à l'unité .

On distingue traditionnellement trois modes de récupération du pétrole : les périodes de récupération primaire, secondaire et tertiaire . .

VIII . 1 La période de récupération primaire :

Pendant cette période le pétrole s'écoule vers les puits de production, sous l'effet de la différence de pression existant entre le sein du gisement et le fond des puits de production.

Un puits est dit éruptif, lorsque l'écoulement du pétrole a lieu seulement sous l'effet de la différence de pression entre le fond et la

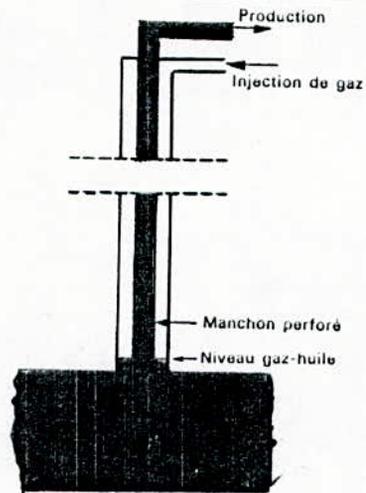


Fig 13 : Production du pétrole par la méthode de " gas - lift "

surface . Ce cas se rencontre dans les gisements à profondeur moyenne ou grande, l'huile jaillit spontanément en surface . [16]

Pour les puits à faible profondeur, la récupération primaire reste possible, mais nécessite l'utilisation soit d'un pompage mécanique, soit par la méthode de " gas-lift" . Fig(13)

Le pétrole est souvent limité dans le réservoir, au dessus par du gaz (le gas - cap), au dessus par de l'eau (aquifère).

L'ensemble à l'origine sous pression, sont susceptibles de se détendre avec augmentation de volume . La capacité d'expansion des fluides est l'agent moteur principal du drainage naturel.

Le taux de récupération qu'on peut atteindre par la méthode de récupération primaire est de 5% dans les gisements formés d'huile contenant peu de gaz dissous . Il peut atteindre 15 à 20 % dans les gisements à gas-cap, ou avec libération de gaz dissous.

Dans quelques rares gisements très homogènes de forte perméabilité possédant un aquifère en très bonne communication avec le gisement, ce taux de récupération peut devenir relativement élevé (40 %) . [16]

VIII . 2 La période de récupération secondaire :

Pendant la période de récupération secondaire, on injecte dans le gisement par certains puits (puits d'injection) , un fluide moins coûteux que l'huile, qui déplace celle-ci vers les puits de production .[16] [17]

Les objectifs de l'injection sont:

- Maintenir la pression du réservoir lorsque l'énergie d'expansion des fluides et de la roche devient insuffisante pour assurer un débit de production satisfaisant .
- Prolonger le drainage naturel par injection de gaz dans le gas-cap, ou de l'eau dans l'aquifère .
- Balayer avec le fluide injecté les zones contenant de l'huile afin d'amener cette huile vers les points de production .

L'injection de l'eau reste le procédé secondaire le plus ancien . Il permet d'augmenter la récupération d'huile par une amélioration du coefficient de balayage . Fig (14).

Le gaz est le principal concurrent de l'eau dans les opérations d'injection, mais l'utilisation de l'un ou de l'autre dépend de plusieurs considérations techniques et économiques. Le gaz injecté est

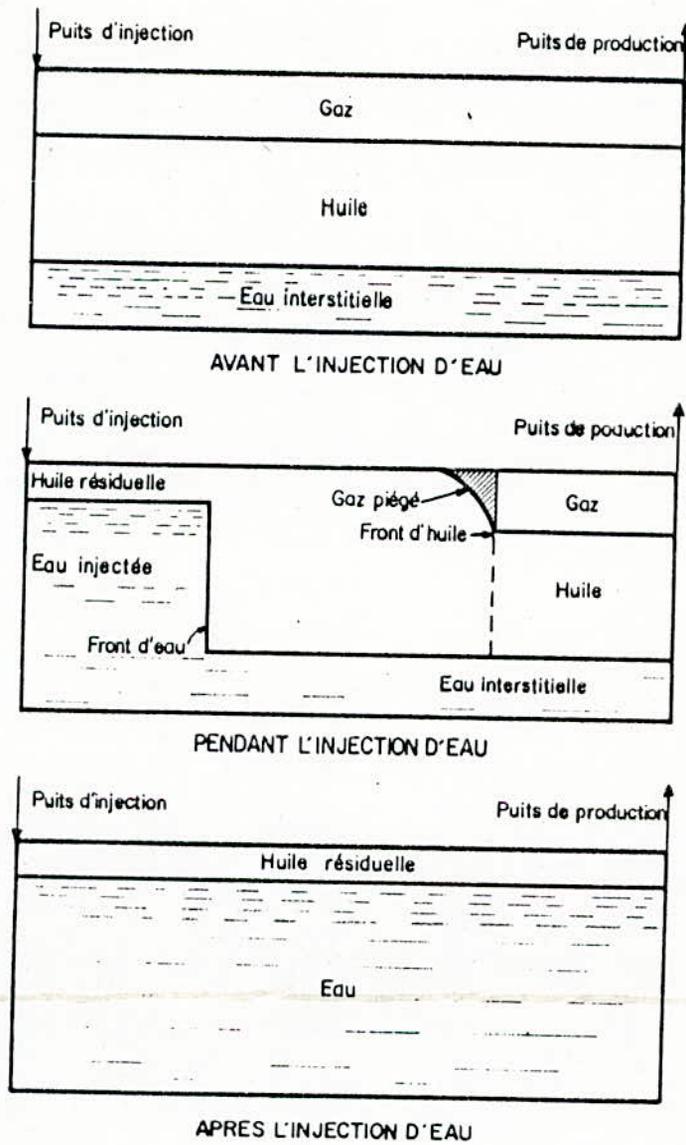


Fig 14 : Production du pétrole par injection d'eau

généralement du méthane.

VIII . 3 La période de récupération tertiaire :

Cette période est mise en oeuvre quand la récupération secondaire perd son efficacité .

Les méthodes de récupération tertiaires sont divisées généralement en trois classes : Procédés miscibles, procédés thermiques et les procédés chimiques . Tableau (03)

VIII . 3 . 1 . Les procédés miscibles :

Pour ces méthodes, le fluide déplaçant et le fluide déplacé deviennent au moins localement miscibles en toute proportion.

Les fluides miscibles avec l'huile sont employés pour augmenter l'efficacité de déplacement, en supprimant les forces capillaires, et interfaciales . [16] [17]

Pour avoir un déplacement miscible, il suffisait d'injecter un "bouchon" de solvant de volume limité poussé par un fluide de chasse beaucoup moins onéreux .

Selon la nature de l'agent déplaçant, on distingue plusieurs types de déplacements par fluide miscible .

a) Les déplacements par un bouchon de propane et butane :

Dans les conditions de pression et de température de nombreux gisements, le propane et le butane sont miscibles avec l'huile en place. Cependant, le butane et le propane étant généralement plus coûteux que l'huile, on doit réduire autant que possible la quantité de ces corps utilisée dans l'application de ce procédé.

Le procédé est basé sur l'injection, par certains puits, appelés puits d'injection, un "bouchon" de propane ou de butane (ou d'un mélange de ces deux corps) d'un volume de l'ordre de 2 à 10 % du volume total du réservoir, ensuite on injecte par les mêmes puits un autre fluide (généralement du méthane) destiné à pousser devant lui le bouchon de propane ou butane qui lui - même déplace l'huile .

b) Les déplacements par un gaz à haute pression :

Les gisements profonds sont généralement à pression élevée en hydrocarbure de poids moléculaire intermédiaire (éthane, propane, butane ...) Lorsqu'on injecte du gaz dans un tel gisement, ces

Procédé	Principe	Domaine d'emploi	taux récupération (accroissement par rapport à l'injection d'eau) % (**)	Coût \$/bbl 1 \$/bbl ≈ 35 F/T	Stade dans la mise au point (*)
Procédés chimiques					
• Soude	• Abaissement de la tension interfaciale • Mouillabilité à l'eau	Bruts acides densité moyenne	30-50 (+ 5-10)	5 à 10 \$/bbl	XX
• Polymères	• Augmentation de viscosité de l'eau	Bruts plus visqueux que l'eau (5-100cPo) Gisements gréseux T 60 °C	30-60 (+ 5-10)	5 à 15 \$/bbl	X
• Solutions de tensio-actifs	• Abaissement de la tension interfaciale faciale	Brut de densité moyenne Gisements gréseux Eaux de formation peu salées Récupération tertiaire	35-65 (+ 10-20)	7 à 10 \$/bbl	X
• Microémulsions	• Abaissement de la tension interfaciale • Miscibilité eau-huile • Augmentation de la viscosité du fluide injecté	id.	55-75 (+ 20-30)	10 à 25 \$/bbl	X
Procédés miscibles					
• Gaz hydrocarbonés	• Miscibilité	Bruts très légers Gisements homogènes et/ou à fort pendage Pression et profondeur suffisantes	25-60 (+ 0-20)	5 à 15 \$/bbl	XXX
• CO ₂	• Miscibilité	Bruts de densité moyenne à légère Gisements homogènes	35-60 (+ 10-20)	7 à 20 \$/bbl	XX
	• Gonflement du brut • Réduction de viscosité du brut	Bruts lourds (d ≥ 0,9)	20-40 (+ 20-30)	7 à 20 \$/bbl	X
Procédés thermiques					
• Vapeur	• Abaissement de la viscosité du brut	Bruts lourds (d ≥ 0,9) Profondeur ≤ 1 000 m Gisement épais	20-50 (+ 20-40)	5 - 15 \$/bbl	XXX
• Combustion <i>in situ</i>	• Abaissement de la viscosité du brut	Bruts lourds (d ≥ 0,9) Profondeur ≤ 1 500 m Nature du brut Gisements gréseux	20-50 (+ 20-40)	5 - 15 \$/bbl	XX
(*) - Stade de développement : X faible : besoins importants de connaissances et d'expériences sur pilotes XX moyen : quelques lacunes dans les connaissances - Expériences sur pilotes à rechercher XXX bon : procédé opérationnel - Besoins limités en recherches-développement (**) Taux de récupération exprimés en % du pétrole en place.					

Tab 03 : Les procédés de récupération tertiaire du pétrole

hydrocarbures passent en partie dans la phase gazeuse . Celle-ci s'enrichit et, dans certaines conditions, forme une zone dont la composition varie de façon continue de celle de l'huile (vers l'avant) à celle du gaz injecté (vers l'amont) .

c) Injection de gaz carbonique :

Le gaz carbonique (ou l'anhydre carbonique) est très soluble dans les huiles . Son utilisation permet :

- des modifications importantes des propriétés de l'huile ,notamment un volume de l'ordre de 10 à20 % . il en résulte une amélioration très nette de mobilité de l'huile dans le milieu poreux .
- un abaissement de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile .

d) Déplacement par un bouchon d'alcool :

Ce procédé est utilisé dans les gisements peu profonds .Il consiste à injecter dans le gisement un bouchon d'alcool miscible avec l'huile en place (alcool isopropylique), puis un bouchon d'un autre alcool miscible à la fois avec le précédent et avec l'eau, enfin de l'eau .

VIII. 3. 2 Les procédés thermiques :

a) Principe des méthodes thermiques :

L'élévation de température au sein d'un gisement est un facteur favorable à la production de l'huile qu'il contient. en effet , la viscosité des huiles brutes diminue fortement lorsque la température croît. De plus , au delà d'un certain niveau thermique, la nature de l'huile est modifiée par réaction chimique; la rupture de chaînes carbonnées de certains constituant contribua à améliorer la fluidité de l'huile.

Le principe de base des méthodes thermiques est l'utilisation de l'énergie calorifique pour augmenter la production des puits.

Cette énergie est introduite dans le gisement à l'aide de fluides caloporteurs, ou bien à l'aide d'un appareil de chauffage. [16] [17] [18]
Les méthodes thermiques sont utilisées généralement pour les pétroles visqueux.

Il existe deux méthodes thermiques pour la récupération assisté du pétrole: L'injection de fluides chauds, et la combustion in-situ.

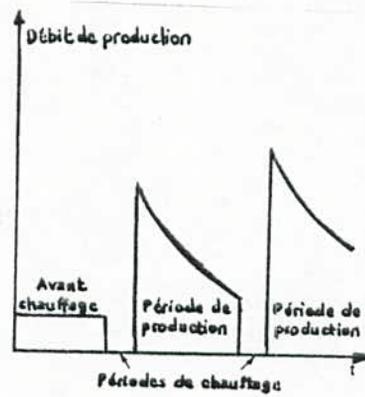


Fig 15 : Stimulation thermique par chauffage des puits

b) Injection de fluides chauds :

b . 1 Stimulation thermique par chauffage de puits :

Cette méthode est l'une des plus anciennes techniques de la stimulation thermique . L'énergie calorifique est apportée à la formation par un brûleur ou un dispositif de chauffage électrique .

La durée de chauffage est de quelques heures à quelques jours. Les abords du puits sont élevés à une température supérieure à celle du gisement, d'où amélioration de l'écoulement de l'huile. Une fois les abords du puits se refroidissent, un nouveau chauffage est nécessaire . Fig (15)

b) . 2 Stimulation de puits par injection de vapeur :

La vapeur est injectée dans le gisement pendant plusieurs jours, le puits est ensuite fermé, et toute la vapeur se condense. Dès la remise en production l'index de productivité du puits est notablement accru, et la phase de production se développe ensuite sur plusieurs mois.

b) . 3 Déplacement par l'eau chaude :

L'injection d'eau chaude dans un gisement permet d'élever la température dans une zone plus étendue que le simple chauffage du puits . Fig (16)

Comparée à l'injection d'eau ordinaire, l'injection d'eau chaude permet de réaliser :

- Un balayage plus important de l'huile en place avant la percée du front d'eau aux puits de production, est obtenu.
- Une meilleure récupération finale est possible .

b) . 4 Déplacement par la vapeur d'eau :

Ce procédé de point vue thermique, permet une meilleure utilisation des masses d'eau disponibles, la chaleur de condensation s'ajoutant à la chaleur permet en effet, d'accroître par rapport à l'injection d'eau chaude liquide l'apport d'énergie au gisement . Fig (17)

c) Combustion in - situ :

Les pétroles bruts sont constitués essentiellement d'hydrocarbure susceptibles de dégager des quantités de chaleur importantes lors de leur combustion avec un carburant tel que l'oxygène selon la réaction :



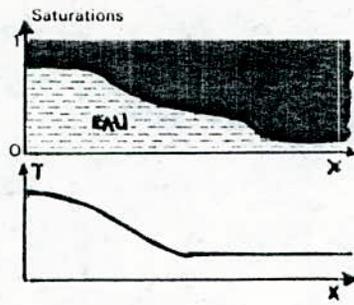


Fig 16 : Injection d'eau chaude dans un gisement

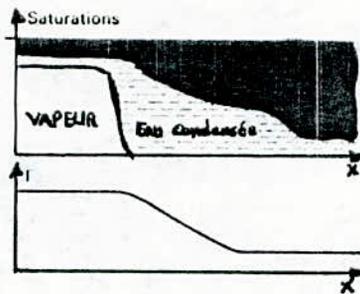


Fig 17 : Injection de vapeur d'eau dans un gisement

L'énergie libérée en brûlant une partie du pétrole brut au sein du gisement serait suffisante pour élever considérablement la température de la couche productrice . Dans ces conditions, la fraction non brûlée de l'huile serait rendue plus mobile et sa production serait facilitée .

Cette méthode de récupération ne serait économiquement intéressante que si seule une faible fraction de l'huile en place était brûlée. Fig (18)

VIII . 3 . 3 Les procédés chimiques :

Dans ces procédés, des additifs chimiques sont introduits dans l'eau d'injection pour améliorer ses performances . Ce mode de récupération cherche à modifier la mobilité excessive de l'eau dans le gisement après une simple injection d'eau, et à diminuer les forces capillaires et interfaciales entre les gouttelettes d'huile et d'eau au sein des pores de la roche sédimentaire . [16] [17] [18] [19]

a) Utilisation de solutions aqueuses de polymères :

a . 1 Principe du procédé :

L'idée principale de ce procédé consiste à augmenter la viscosité de l'eau, afin d'améliorer essentiellement l'efficacité du balayage .

Certains polymères (polyacrylamides, polysaccharides ...) à poids moléculaire élevé, dont l'utilisation ne pose pas de problèmes technologiques, sont susceptibles de modifier de façon très notable la mobilité de l'eau en milieu poreux, et ceci même à des concentrations très faibles (0.1 à 1%)

a . 2 Nature et propriété des solutions de polymères :

Le polymère le plus utilisé dans ce procédé de récupération est le polyacrylamide . Les solutions de ce polymère sont des fluides non newtoniens complexes, qui se comportent différemment suivant le milieu dans lequel ils circulent :

- Dans un tube capillaire, ils ont un comportement "pseudo-plastique" : leur viscosité diminue quand les contraintes augmentent .
- en milieu poreux, ils ont un comportement qualifié "dilatant"

a . 3 Mise en oeuvre du procédé :

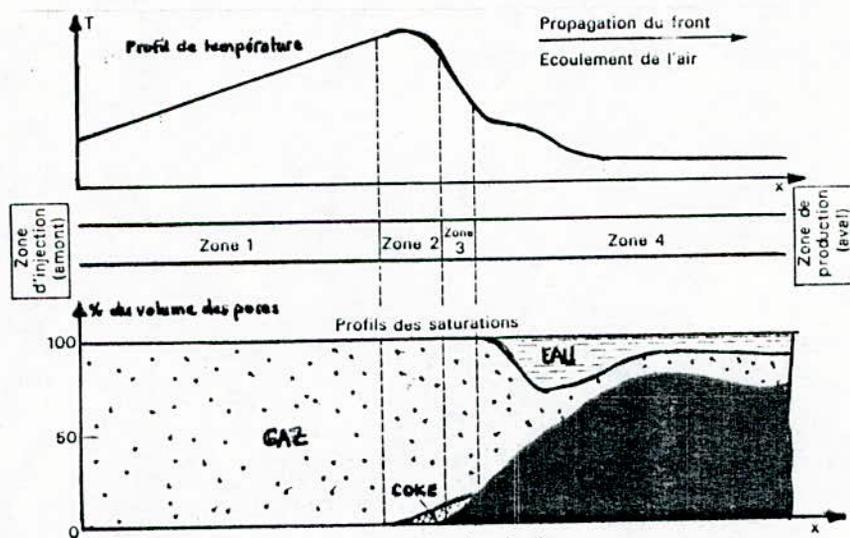


Fig 18 : Récupération du pétrole par la méthode de combustion " in - situ "

La solution de polymères est injectée d'abord dans le gisement, le volume mis en jeu est souvent de l'ordre de 30 % du volume poreux à drainer . Derrière ce "bouchon" qui va pousser devant lui l'huile à déplacer pour la mener aux puits de production, on injecte ensuite de l'eau ordinaire.

Le taux de récupération atteint 31 % par cette méthode .

b) Utilisation de solutions de tensio-actifs :

b.1 Historique :

Les tentatives d'emploi de solutions aqueuses de tensio-actifs pour la récupération assistée du pétrole remontent à 1920 . Jusqu'à un temps très proche, la plupart des essais se sont soldés par des échecs . Pour la majorité des chercheurs la cause première des échecs enregistrés résidait dans un abaissement insuffisant de la tension interfaciale, pour agir au niveau de l'huile piégée . [16] [17] [18] [19]

b.2 Action des tensio-actifs dans la récupération du pétrole :

Il existe deux grandes voies d'intervention utilisant les tensio-actifs en récupération assistée .

- l'une consiste à modifier les interfaces solide-liquide, et donc les mouillabilités relatives du solide par les deux fluides en place . [20] [21]
- l'autre consiste à abaisser la tension interfaciale eau-huile jusqu'à une valeur voisine de zéro .

L'un et l'autre seront mis en oeuvre par l'injection dans le gisement de tensio-actif en solution . [20] [21]

b.2.1 Influence de la mouillabilité :

La modification de la mouillabilité peut agir sur la récupération en diminuant les pressions capillaires cause du piégeage du brut . Cette action est souvent la plus importante au moment de la récupération assistée, cependant seuls les milieux mouillables à l'huile peuvent donner un accroissement sensible du taux de récupération par changement de mouillabilité .

Dans la pratique, différentes méthodes sont envisagées :

l'injection directe d'une eau à forte teneur en tensio-actifs et progressivement remplacée par l'injection d'un mélange complexe à

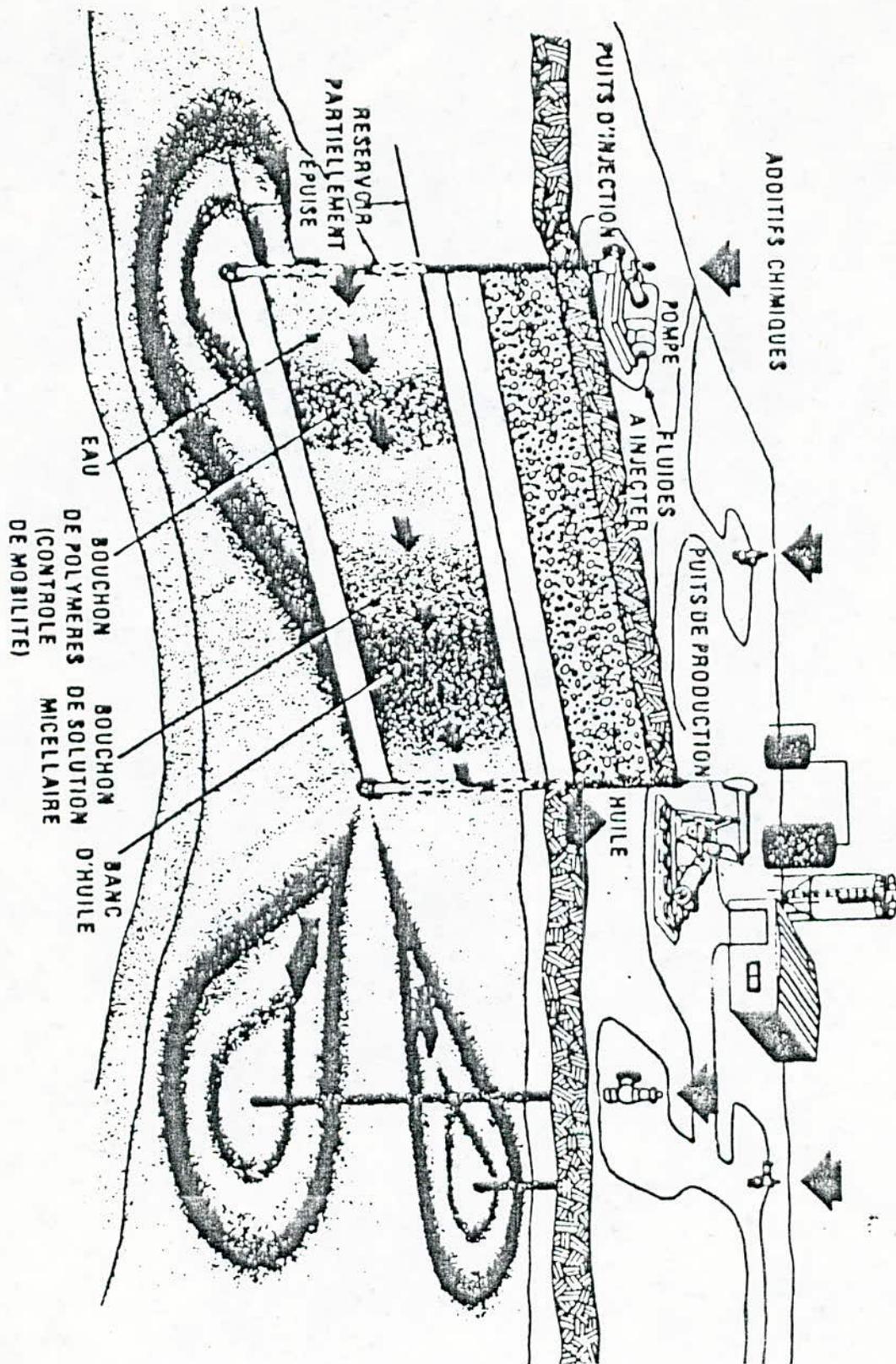


Fig 19 : Récupération du pétrole par injection de solution de tentiono-actif, suivie d'une injection d'une solution de polymère

l'état de microémulsion. Fig (19)

L'injection d'eau améliorée est suivie d'un balayage du gisement avec de l'eau additionnée de polymères qui sert à stabiliser le déplacement du bouchon d'eau améliorée au sein de la roche et de plus retarde en aval la percée du banc d'huile par l'eau .

b . 2 . 2 Influence de la tension interfaciale eau/huile :

L'interaction eau-huile s'estime par la mesure de la tension interfaciale entre les deux fluides, une faible valeur de cette grandeur correspond à une forte interaction .

Le piégeage du pétrole dans la roche poreuse peut être réduit par un fort abaissement de la tension interfaciale . En fait un abaissement important de la tension interfaciale améliore fortement les perméabilités relatives des fluides .

L'examen des équations (7.5) à (7.6) montre qu'en ce cas on peut réduire la pression capillaire à une valeur voisine de zéro et amener l'un des liquides, généralement l'eau, à s'étaler sous l'autre . Pour obtenir cet effet la tension interfaciale doit être très basse, notablement inférieur à 10^{-3} N/m.

Dans le cadre de récupération assistée on admet que l'ordre de grandeur de la tension interfaciale entre la phase aqueuse injectée et le brut à déplacer est 10^{-5} N/m.

b . 3 La récupération assistée à la soude :

L'injection de soude peut être considérée comme un cas particulier de la récupération assistée par injection de tensio-actifs .

En effet la soude réagit avec certains composants de l'huile, plus spécialement des acides carboxyliques pour produire des agents tensio-actifs (sels de sodium des acides) dont l'activité engendre un abaissement de tension interfaciale important ainsi qu'un changement de mouillabilité favorable .

b . 4 Injection de mousse :

Les mousses sont des agglomérations de bulles de gaz séparées, les unes des autres, par de minces pellicules liquides . Elles présentent la propriété d'avoir une viscosité plus forte que celle du gaz ou du liquide

dont elles sont formées .

L'injection de mousses dans un gisement permet d'améliorer le rapport de mobilité par rapport à une injection classique, leur injection dans un milieu poreux introduit un grand nombre d'interfaces résilientes qui exerce une force de type piston sur l'huile à déplacer.

c) Utilisation des microémulsion :

c.1 Historique :

Les microémulsions sont connues depuis longtemps puisqu'elles ont été décrites pour la première fois par ROWALD [38], en 1928 , et ensuite par Mc BAIN, et par SCHULMAN [39] . L'apparition du terme "microémulsion" se situe vraisemblablement en 1957 . Auparavant, les particules sphériques qui étaient obtenues étaient désignées en tant que oléomicelles hydrophiliques ou hydromicelles oléophiliques, selon que la phase continue était respectivement de l'eau ou de l'huile.

c. 2 Hypothèse micellaire :

Dans les solutions aqueuses concentrées d'agents tensio-actifs les parties hydrophobes des molécules sont soustraites au contact de l'eau par la formation de micelles, c'est à dire d'agrégats de molécules dont les parties polères sont orientées vers l'extérieur, les parties non polères vers l'intérieur .

A faible concentration les molécules de soluté sont individualisées a partir d'une certaine concentration, dite concentration micellaire critique (CMC) , dont la valeur dépend de l'agent tensio-actif .

c.3 . Structure des micelles :

En 1913, Mc BAIN [36] admet l'existence de deux types de micelles

l'une, petite, sphérique, chargée électriquement et constituée d'anions à longue chaîne ; l'autre, plus grosse, formée de molécules de savon ou de paires d'ions . De nombreux auteurs ont étudié cette dernière micelle et lui attribuent une structure lamellaire consistant en couche alternées d'eau et de molécules doubles, c'est à dire de molécules amphiphiles orientées de telle sorte que les groupes non polaires soient face à face, et placées côté à côté .

Dans ce schéma Fig(20), des molécules d'hydrocarbures peuvent être

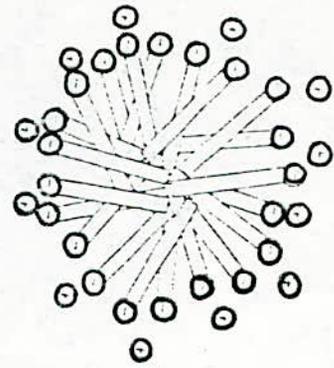


Fig 20 : Micelle sphérique.

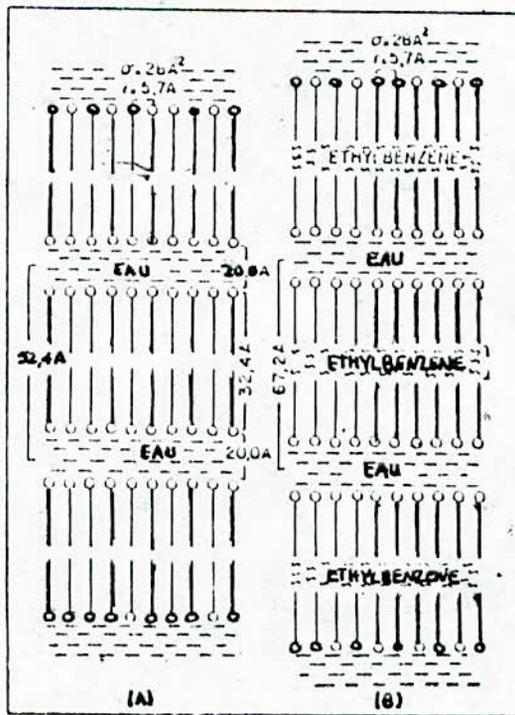


Fig 21 : Micelle lamellaire

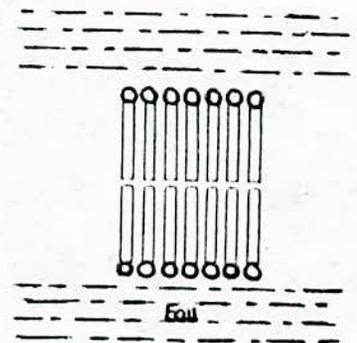


Fig 22 : Micelle de savon.

solubilisées entre les plans définis par les parties non polaires .

Pour HARTLEY [37], il n'existe qu'une seule sorte de micelle . Celle ci essentiellement sphérique les groupes hydrophiles sont fixés à l'extérieur de sa surface, mais les parties hydrophobes sont distribuées au hasard à l'intérieur Fig (21) .

En 1947, HARKINS [42] propose lui aussi un modèle cylindrique et à structure ordonnée Fig (22) .

c.4 Définition :

Les microémulsions sont des dispersions très fines d'huile dans l'eau thermodynamiquement stables et transparents ,stabilisés par une couche interfaciale d'un mélange tensio-actif. Le mélange est généralement constitué d'un savon et d'un alcool qui joue le rôle de tensio-actif .

A l'origine du phénomène de microémulsion se trouve l'émulsification spontanée et la solubilisation d'huile non polaire par des solutions aqueuses de composés amphiphiles.

C.5 Structure des microémulsions:

D'après HOAR et SCHULMAN [40] , la phase dispersée de la microémulsion est composée de micelles de très faible diamètre , dont l'intérieure est une solution aqueuse de tensio-actif et la surface une couche monomoléculaire de tensio-actifs non dissociés, séparés par des molécules de la substance amphiphile non ionique .Fig(23)

L'écran formé par cette substance ,convertie la répulsion entre molécules de tensio-actifs en attraction .

SCHULMAN et RILEY [41], formulent l'hypothèse, que la structure ordonnée des micelles de savon, est détruite par l'action combinée des deux huiles : huile polaire pénètre le film monomoléculaire l'huile non polaire gonfle les feuilletts bimoléculaires en s'adsorbant entre les couches des groupes méthyle . La cristallite gonflée se désordonne, se liquéfie, et donne lieu à la formation de goutellettes sphériques . Par diffraction x, on vérifie que la phase dispersée (micelle), est constituée de goutellettes de 100 à 400 Å°, entourées d'un film monomoléculaire composite de molécules de savon et de molécules polaires non ioniques[42] .

c.6 Stabilité des microémulsions :

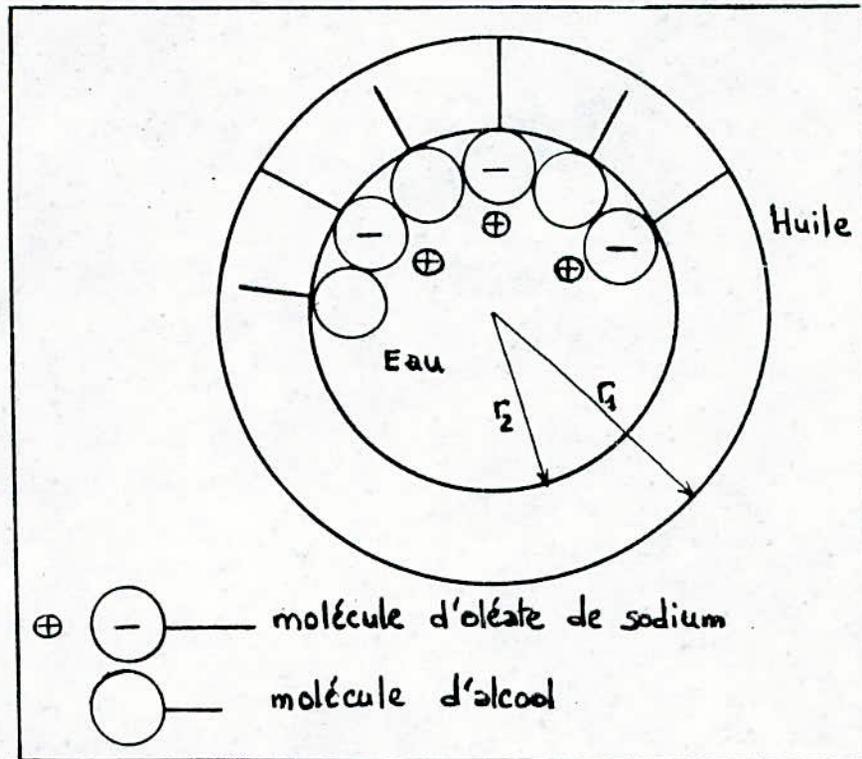


Fig 23 : Micelle oléophile

Les microémulsions sont des mélanges d'huile, d'eau et de tensio-actifs, elles sont optiquement transparentes et thermodynamiquement stables.

La stabilité thermodynamique des microémulsions a été expliquée qualitativement comme suit [43] [44] : la dispersion d'une phase dans une autre sous forme de globules entraîne une augmentation de l'entropie du système et résulte en l'adsorption du tensio-actif et du cotensioactif sur la grande zone interfaciale ainsi créée, cette adsorption diminue la tension interfaciale à une très faible valeur positive ou même négative. En outre, les concentrations du tensio-actif et du cotensioactif dans les phases continues et dispersées diminuent suite à cette adsorption réduisant leurs potentiel chimique.

Il est utile de noter que pour former des microémulsions stables, des alcools (de moyenne ou courte chaîne) sont généralement utilisés comme cotensioactifs[45].

c. 7 Les différents types de microémulsion selon WINSOR :

La microémulsion peut exister en équilibre avec un excès d'huile, d'eau, ou les deux à la fois. WINSOR [46] définit ces équilibres respectivement par type I, II, III. Le système en équilibre peut être représenté conventionnellement par un diagramme pseudoternaire en utilisant un triangle équilatéral comme le montre la Fig (24).

La Fig (24 . a) montre une région biphasique en dessous de la courbe binodale et une phase homogène au dessus de la courbe binodale. Ce domaine biphasique est de type WINSOR I. L'équilibre favorise la formation de gouttes d'huile en dessous de la courbe binodale et une phase homogène au dessus de la courbe binodale. Cependant, l'équilibre favorise cette fois-ci la formation de gouttes d'eau sphériques dispersées dans l'huile (type WINSOR II). La Fig(24 . b) est encore plus complexe. Il y a une région de type II, une région de type I, et une région de type III, la région de type III une microémulsion en équilibre à la fois avec une phase aqueuse et une phase organique. Cette microémulsion est appelée phase moyenne.

Il est possible de réaliser la transition I - III-II par variation de certains paramètres tels que la salinité, le poids moléculaire de la phase huile, la température, la structure moléculaire du tensio-actif, le rapport eau-huile, la concentration du composé en amphiphile et la concentration du cotensioactif [47], [48]

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

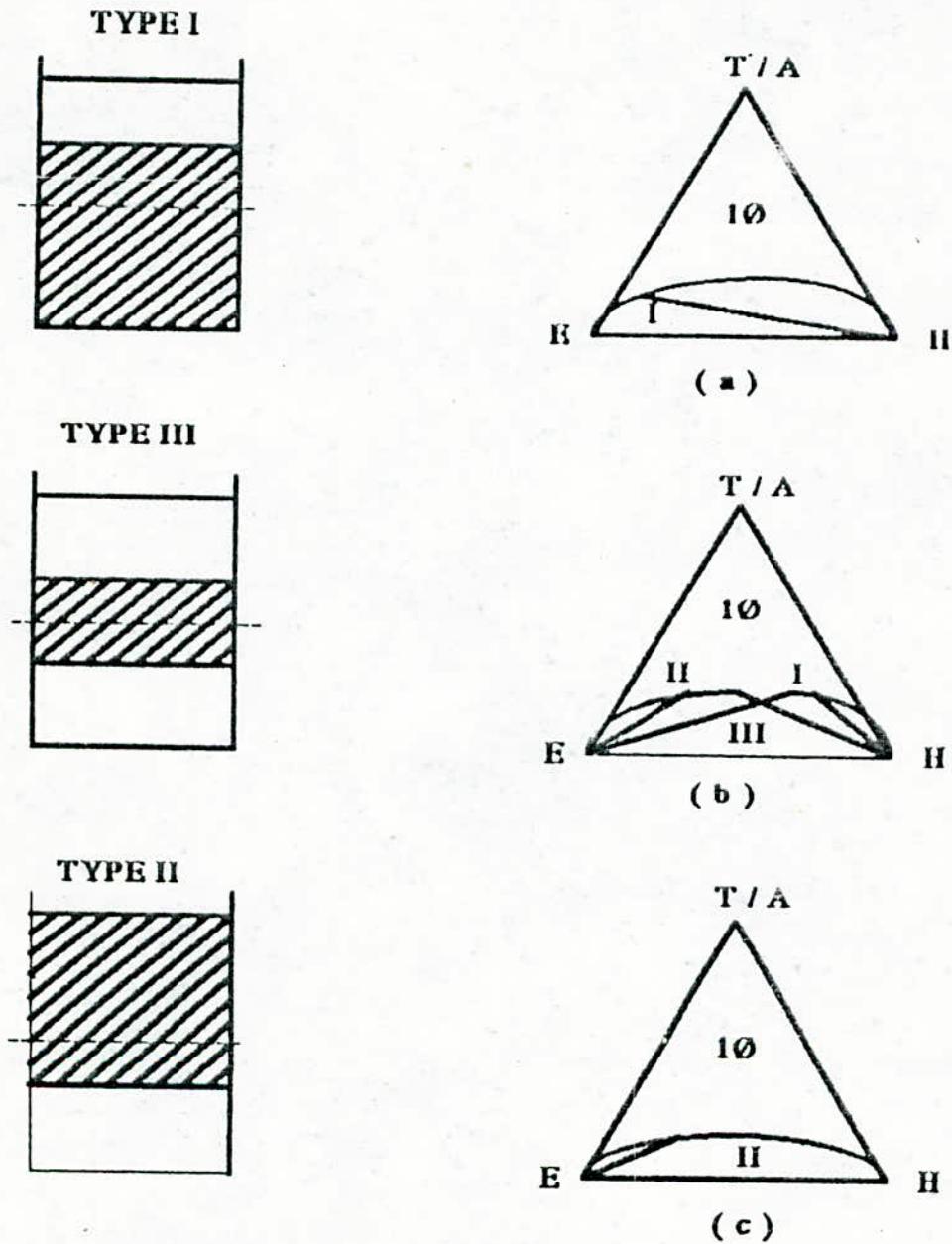


Fig 24 : Diagramme de phase classique de WINSOR
pour le système : Téntioactif(T), Alcool(A)
Eau(E), Huile(H)
Le domaine monophasique (1 0) est aussi
appelé type IV

propriétés intéressantes, particulièrement, elles exhibent une faible tension interfaciale avec les phases en excès d'huile et d'eau, ce qui correspond à une grande solubilisation. Ceci explique leur grande importance dans les processus de récupération assisté du pétrole par voie chimique . [49]

c. 8 Application des microémulsions à la récupération tertiaire du pétrole :

Principe de la méthode :

Le principe de mise en oeuvre est le suivant : Fig (25)

- On injecte un bouchon de microémulsion qui déplace de façon miscible l'huile et l'eau contenues initialement dans le gisement , la composition de la microémulsion utilisée est choisie de telle sorte que :

- D'une part, le contraste de mobilité avec les fluides en places soit favorable ;

- D'autre part, l'écoulement soit toujours du type monophasique, malgré les variations de composition résultant du mélange avec les fluides en place ;

- Pour déplacer le bouchon de microémulsion tout en évitant qu'il ne se dégrade trop rapidement, on injecte derrière lui un bouchon d'une solution de polymère, suivi par de l'eau . La concentration de ce second bouchon est choisie de telle sorte que le contraste de mobilité entre la microémulsion et la solution de polymère soit favorable .

Les volumes respectifs de ces deux bouchons ont pour ordre de grandeur :

- 5 à 10% du volume poreux en ce qui concerne la microémulsion .
- 30 à 60 % du volume poreux pour la solution de polymère .

Les résultats obtenues en laboratoire par ce mode de drainage montrent que :

- les pertes par adsorption du tensio-actif sur la roche sont apparemment très modérées, et ne compromettent pas la validité du procédé ;

- la récupération est excellente, alliant les effets dus à l'amélioration de l'efficacité du déplacement (qui est du type miscible) et les effets résultant de l'amélioration de l'efficacité du balayage obtenu en ajustant la mobilité de la microémulsion [16] .

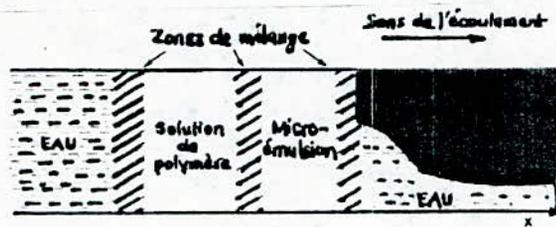


Fig 25 : Principe du déplacement par un bouchon de microémulsion

***PARTIE
PRATIQUE***

PREMIERE PARTIE

Dans cette partie nous avons étudié l'efficacité d'un tensio-actif (DDBSNa) pour la récupération du pétrole brut algérien HRS 162 .

Pour vérifier l'efficacité de ce tensio-actif pour la récupération tertiaire du pétrole, il faut sélectionner plusieurs essais à l'échelle du laboratoire .

Les premiers essais à faire concerne :

- La modification de la tension superficielle du brut en fonction de la concentration de tensio-actif, et à différentes températures.
- Essai de capillarité pour voir l'effet de déplacement d'une solution aqueuse de ce tensio-actif et son influence sur la tension interfaciale .
- Essai de l'émulsion pour étudier la nature, ainsi que la stabilité des émulsions obtenues à l'aide de ce tensio-actif .

Dans cet essai nous avons essayé de déterminer la concentration qui permet la stabilité de l'émulsion à température ambiante, ainsi que la température critique de la destruction de la stabilité d'une émulsion pour différentes concentrations .

- Essai de microémulsion : On a essayé de préparer des microémulsions à l'aide de ce tensio-actif, et un alcool (alcool isopropylique), et voir la variation de la tension superficielle des microémulsions obtenues .

Pendant cet essai nous avons étudié l'influence du rapport eau / huile (WOR), ainsi que le rapport tensio-actif/alcool, sur la modification de la tension superficielle des microémulsions .

I/ CHOIS DU TENSIO-ACTIF :

Nous avons utilisé pour nos essais une matière active anionique à base de dodecylbenzène sulfonate de Sodium. La concentration étant de 20 % .

La détermination de la concentration de la matière active est faite par la méthode suivante :

Le test consiste à déterminer la teneur en matière active anionique par la méthode de titrage directe dans deux phases . Nous avons utilisé la norme de l'entreprise (ENAD) (NE 3 . 01 . 011/1987) en suivant le protocole opératoire suivant :

- peser à 1 mg près 2.5 g de la matière active anionique
- dissoudre la prise d'essai dans de l'eau douce, transvaser dans une fiole jaugée de (500 ml, bien agiter et prélever 10 ml de chloroforme et 25 ml de solution de bleu de méthylène, titrer avec la solution de C.B.S (céthyl diméthyl benzyl ammonium chlorure) jusqu'à l'uniformisation des couleurs dans les deux phases .

La teneur en pourcentage massique de matière active anionique est égale à : $(4V_3 TM/m_0)$

avec : m_0 : masse en gramme de la prise d'essai.

T : molarité de la solution CBS

V_3 : volume en ml de la solution de CBS utilisé .

Pour notre test :

$$V_3 = 12.15 \text{ cm}^3$$

$$T = 0.003$$

$$M = 348 \text{ g/mole}$$

$$m_0 = 2.5 \text{ g}$$

Résultat : Concentration, 20.21 %

Les caractéristiques du Dodecyl Benzène Sulfonate de Sodium sont sur le tableau (01) .

Propriétés	Aspect
o/o moyen de la matière active	48
PH	7 à 8
o/o moyen d'eau	52
Couleur	Jaunatre
Aspect	Pate aérée

Tableau 01: Propriétés du DDBSNa

II / ETUDE DES CARACTERISTIQUES DU PETROLE BRUT

HRS 162 :

Le brut HRS 162 est un pétrole algérien, provenant de la région sud de Hassi-R'mel .

L'étude de ce pétrole à été commencé pour une distillation atmosphérique, puis deux distillations sous vide .

La détermination des propriétés physiques du pétrole s'est faite moyennant des méthodes expérimentales disponibles, pour la plupart normalisées .

II . 1 Caractéristiques physico-chimiques du pétrole HRS 162 :

Les propriétés physico-chimique du pétrole HRS 162 sont obtenues en effectuant des analyses dont la plupart obeissent à des normes . Les résultats de ces analyses sont donnés dans le tableau (02) .

D'après ces analyses, on constate que ce brut est un pétrole moyen (densité = 0,8465), à faible teneur en soufre, ce qui évite des opérations de désulfuration ultérieures . Les chlorures dosés proviennent de l'eau salée qui accompagne toujours le pétrole .

II . 2 Distillation A STM du pétrole brut :

(Norme AFNOR NF M07 -002)

La distillation ASTM s'est faite dans un appareil normalisé (Automatic Standard Distillation Apparatus), on utilisant 100 cm³ de pétrole brut . Les résultats de cette distillation sont donnés dans le tableau (03) .

La courbe de distillation ASTM est donnée en figure (01) .

Le pourcentage volumique distillé à 200° C est de 20 % , ce qui montre que le pétrole HRS162 est relativement faible en essence . De plus, le pourcentage total distillé n'étant que de 45 % de la charge initiale, dénote une forte proportion en produits lourds .

II . 3 Distillation TBP du pétrole brut :

La distillation TBP du pétrole HRS 162 s'est faite dans un appareil de distillation Fisher - Autodest Modele 800 . Il comporte une colonne à garnissage équivalente à environ dix plateaux théoriques et fonctionne avec un taux de reflux de 5 .

CARACTÉRISTIQUES	RESULTATS	METHODES
Densité à 15°C	0,8465	Densité électronique
A P I	35,7	D M A - P A A R
Viscosité cinématique		
CST à 20°C	68,13	Viscosimètre Canne - Fenske
à 37,8°C	8,74	(Norme AFNOR NF T60 _ 100)
Teneur en eau		
et sédiments (% Vol.)	0,12	(Norme AFNOR NF M 07 _ 045)
Teneur en eau	< 0,10	(Norme AFNOR NF M 07 _ 045)
Teneur en soufre		
(% poids)	0,14	Spectromètre RX- Highter analytical
Résidu Conradson		
(% poids)	3,02	(Norme AFNOR NF T 60 _ 116)
Teneur en Chlorure		
(mg/l)	40,95	Dosage potentiomètre - Dosimat E 5. □ Métrohme - Merison
Acidité minérale		
(mg KOH/g Brut)	3,12	(Norme AFNOR NF T 60 _ 112)
Tension de vapeur		
Reid à 100°F	3,6	(Norme AFNOR NF M 07 _ 007)
P S I	0,25	
Kg/cm3		
Point d'écoulement	2,5	(Norme AFNOR NF T 60 _ 105)
°C		
<p>Tableau 02 : CARACTERISTIQUES DU PETROLE HRS 162</p>		

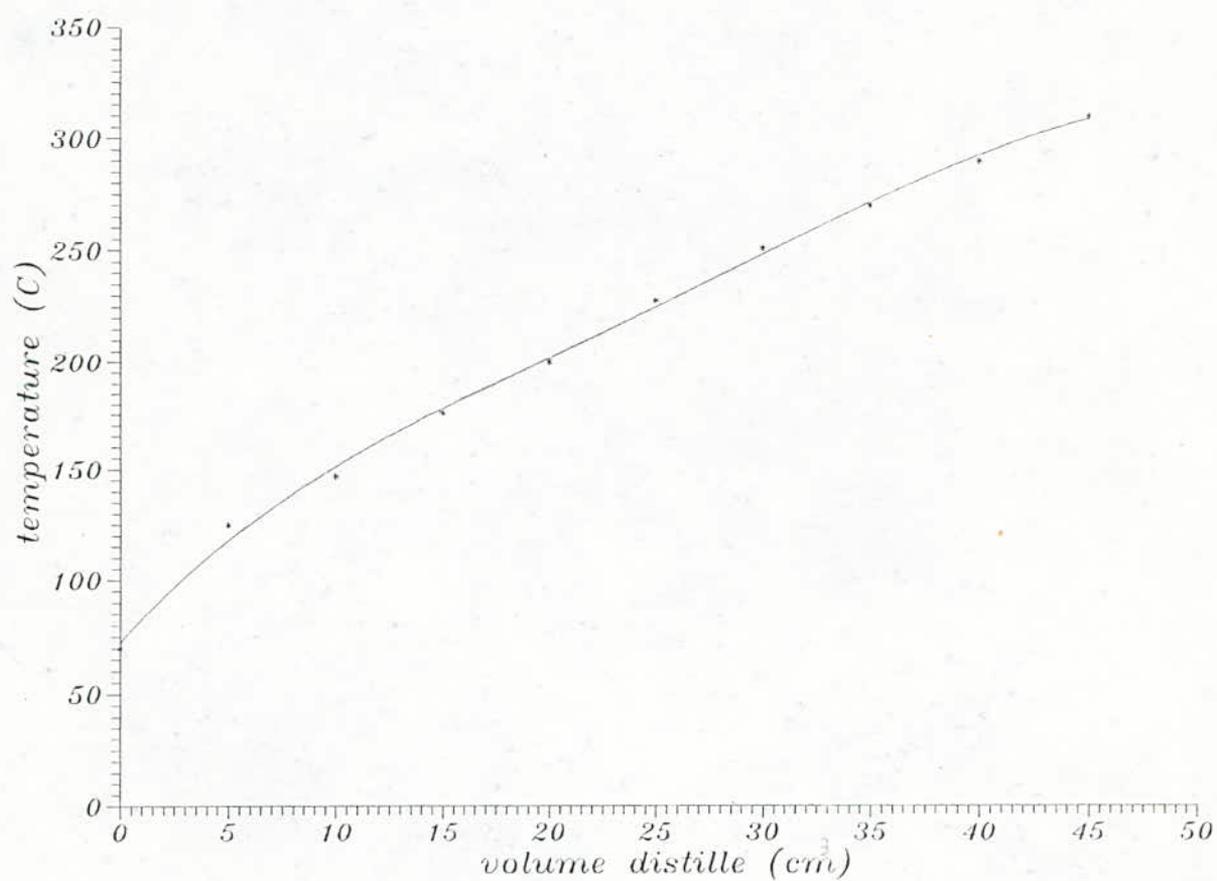


Fig:01 Distillation ASTM du pétrole brut HRS162

II . 3 . 1 La distillation atmosphérique :

Les conditions dans lesquelles s'est déroulé la distillation atmosphérique sont les suivantes :

- Masse de charge : 2866,2 g
- Volume de la charge : 3386 cm³
- Pression atmosphérique : 760 mmHg
- Taux de reflux

Les quantités de gaz piégées ainsi que les pertes sont évaluées à :

- Poids des gaz : 109,3 g soit 3,81 % poids du total
- Poids des pertes : 42,71 g soit 1,49 % poids du total

II . 3 . 2 La distillation sous vide :

Dans l'impossibilité de continuer la distillation à pression atmosphérique, et pour éviter le cracking, le résidu atmosphérique est distillé sous un vide de 100 mmHg et ensuite sous un vide de 5 mmHg .

Les conditions dans lesquelles se sont déroulées les distillations sous vide sont les suivantes :

- Charges (résidu atmosphérique) : 2808,09 g
 - Domaine de température :
 - * 212° C - 300° C : distillation sous un vide de 100mmHg
 - * 300° C - 380° C : distillation sous un vide de 5 mmHg
 - Le taux de reflux est maintenu à 5/25
- La courbe de distillation TBP est donnée en figure (02)

II . 3 . 3 Analyse des gaz :

L'analyse des gaz a été faite par chromatographie en phase gazeuse, sous les conditions suivantes :

- Type de chromatographe Hewlett-Packard . HP 7510 A .
- Colonne :
 - * Type : remplie
 - * Phase stationnaire : huile silicone DC 200
 - * Diamètre intérieur : 2,4 mm
 - * Longueur : 9 m
 - * Température : 120° C
- Température de la chambre d'injection : 200° C
- Gaz vecteur : hydrogène (25 cc / min)
- Détecteur :
 - * Type : catharomètre

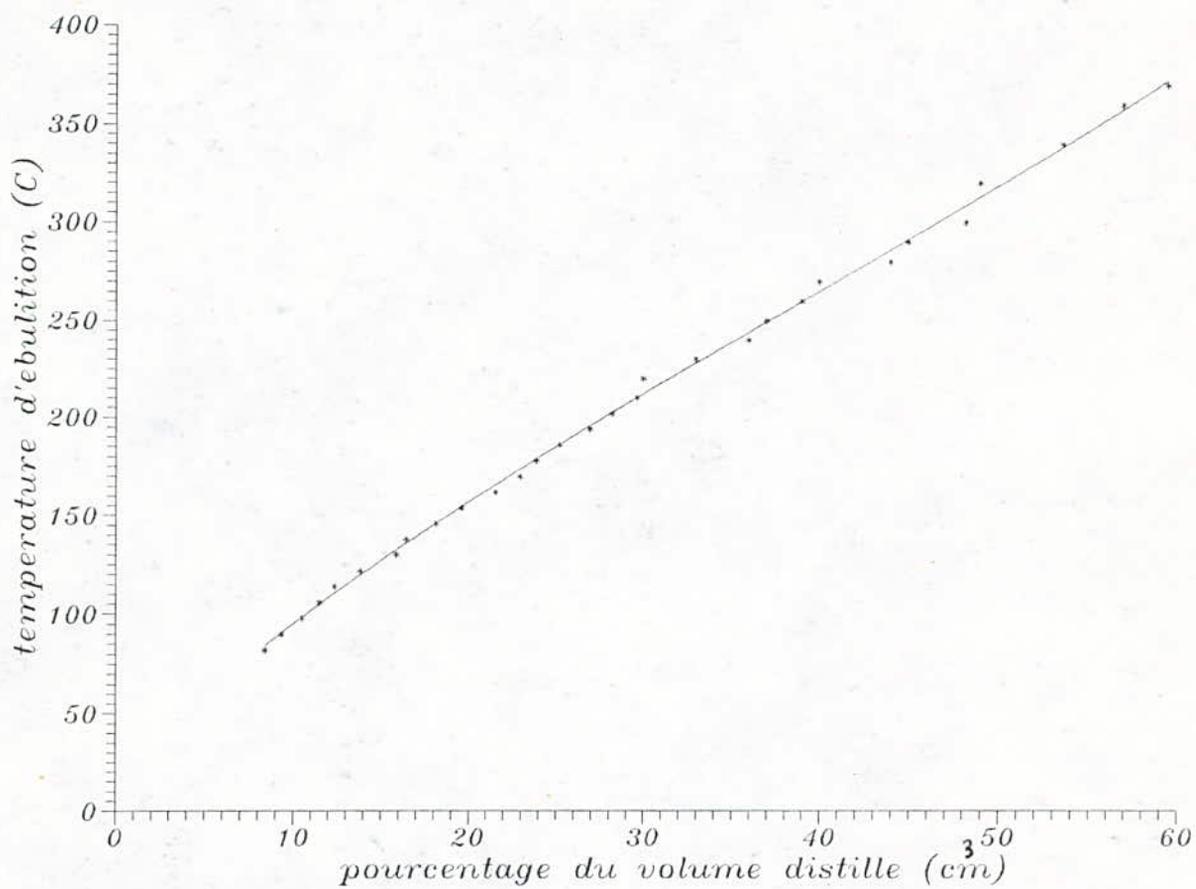


Fig:02 Distillation TBP du pétrole HRS162

* Température 200° C

Les résultats de l'analyse sont donnés dans l'annexe (01).

III / ETUDE DE L'EFFICACITE D'UN TENSIO-ACTIF POUR LA RECUPERATION DU PETROLE BRUT HRS 162 :

III.1 Rappel :

Les atomes se trouvant à la surface d'un liquide présentent une coordination moins complète que ceux situés au coeur du système . Ces atomes vont conférer à la surface des propriétés tout à fait spécifique .

L'énergie libre superficielle est la quantité de travail qu'il faut dépenser à température et pression constante pour créer la surface .

Les parties superficielles d'une équipe ont une énergie libre supérieur à celle dans la masse du liquide . Cette énergie libre de surface supplémentaire et ordinairement définit comme étant la tension superficielle .

Si γ est la tension superficielle, dw le travail effectué, et dA l'accroissement de surface on a :

$$dw = - \gamma . dA = -dG$$
$$= \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,P}$$

avec dG : la variation d'énergie libre.

γ : la tension superficielle est mesurée en (dyn/cm)

III.2 But de la manipulation :

Le but de ces essais est d'examiner la modification de la tension superficielle du pétrole brut HRS 162, pour différentes concentrations du tensio-actif (DDBSNA), et à différentes températures .

L'abaissement de la tension superficielle constaté va augmenter la mouillabilité de la paroi par le pétrole et faciliter son drainage .

Dans un premier temps les manipulations concernant le pétrole brut dont les caractéristiques montrent que la tension superficielle est de l'ordre de 23 dyn / cm à 20° C .

Dans une seconde étape, nous verrons comment se comportent des fractions pétrolières dont les tensions superficielles sont notablement différentes de celle du pétrole brut .

III . 3 Principe des expériences :

Dans une première étape nous préparons des solutions diluées de tensio-actif à 0.5, 1, 1.5 et 2% (le tensio-actif utilisé est le DDBSNa)

Nous ajoutons à un échantillon de pétrole HRS 162 une quantité de la solution de tensio-actif, en gardant toujours le même rapport (solution de tensio-actif / huile) constant . Ce rapport est fixé arbitrairement à 1/5 .

Nous mesurons la tension superficielle à différentes températures à l'aide d'un tensiomètre de Du NOUY, dont le principe est décrit en annexe (02) .

III . 3 . 1 Etalonnage du tensiomètre :

Les constructeurs des appareils réalisent des appareils automatiques où la tension superficielle est convertie en un courant calibré et directement enregistré . La tension superficielle est toujours mesurée à température constante .

Pour l'étalonnage du tensiomètre, nous avons utilisé quatre substances : l'eau, benzène, phénol et l'heptane . Les valeurs de référence de la tension superficielle à différentes températures sont tirées de la référence [50] . Ensuite nous avons déterminé les valeurs de la tension superficielle de ces corps à l'aide du tensiomètre . Des courbes d'étalonnage sont tracées à différentes températures entre les valeurs théorique de la tension superficielle , et les valeurs déterminées par le tensiomètre . Les écarts ne sont pas importants ; l'appareil est alors calibré et prêt à la manipulation .

Les courbes d'étalonnage se trouvent dans l'annexe (03)

III . 4 Résultats obtenus pour la mesure de la tension superficielle pour différentes températures du pétrole brut HRS 162 :

Les résultats sont dans l'annexe (04) .

III . 4 . 1 Commentaires:

Une première remarque à faire est que la tension superficielle du HRS 162 décroît en fonction de la température selon une courbe

donnée par la figure (03) .

L'influence de la température sur la variation de la tension superficielle se fait de plus en plus importante quand la température augmente, et on peut donc prévoir à partir de cette courbe le comportement de ce pétrole dans les conditions du gisement (autour de 100° C .

L'équation de la courbe $\gamma = f (t)$ pour le pétrole HRS 162 est :

$$\gamma = \exp (-0,0036 \cdot T) \cdot 26,075 \quad (1)$$

à 100° C on peut prévoir la valeur de la tension superficielle soit à partir de la courbe de la figure (03), soit à l'aide de l'équation (1) .

Dans le même ordre d'idée, nous pouvons rendre compte de l'influence de tensio-actif et prévoir le comportement à différentes températures, en traçant différentes courbes iso-concentration en tensio-actif . Figure (04) .

Les équations de ces courbes sont généralement des droites à cause du domaine comprimé de concentration [0-2 %] :

à 0,5 %	$\gamma = -0,111 \cdot T + 25,28$	
à 1,0 %	$\gamma = -0,106 \cdot T + 24,54$	(2)
à 1,5 %	$\gamma = -0,100 \cdot T + 23,72$	
à 2.0 %	$\gamma = -0,094 \cdot T + 22,50$	

avec : γ : la tension superficielle du brut HRS 162 en (dyn/cm)
T : la température en (°C)

Il est aisé de remarquer qu'en fonction de l'abaissement de la tension superficielle souhaitée, nécessaire à un bon drainage, on peut prévoir à une température donnée la concentration exigée en tensio-actif .

Enfin, les résultats précédents nous en permis de tracer des isothermes : tension superficielle en fonction de la concentration du tensio-actif à température constante, figure (05), dont les équations sont les suivantes :

à 20°C	$\gamma = -1,36 \cdot C + 23,54$
à 30 °C	$\gamma = -1,24 \cdot C + 22,92$

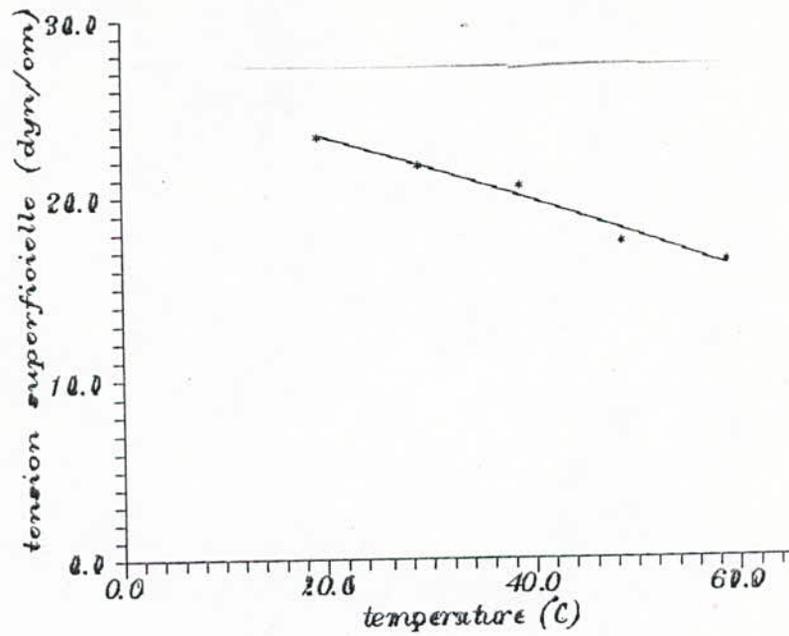


Fig:03 Variation de la tension superficielle du HRS162 en fonction de la température.

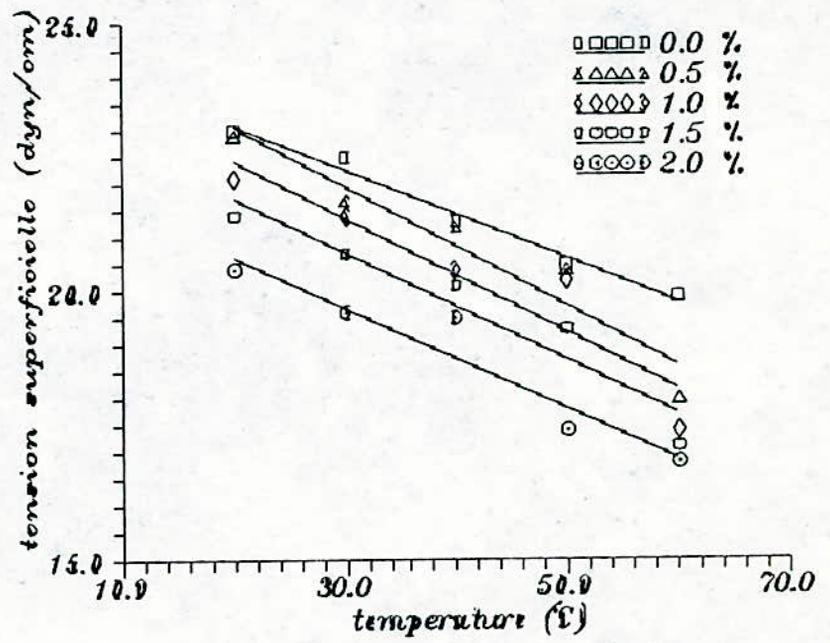


Fig:04 Variation de la tension superficielle du HRS162 en fonction de la concentration du tensio-actif, et de la température.(courbe iso-concentration)

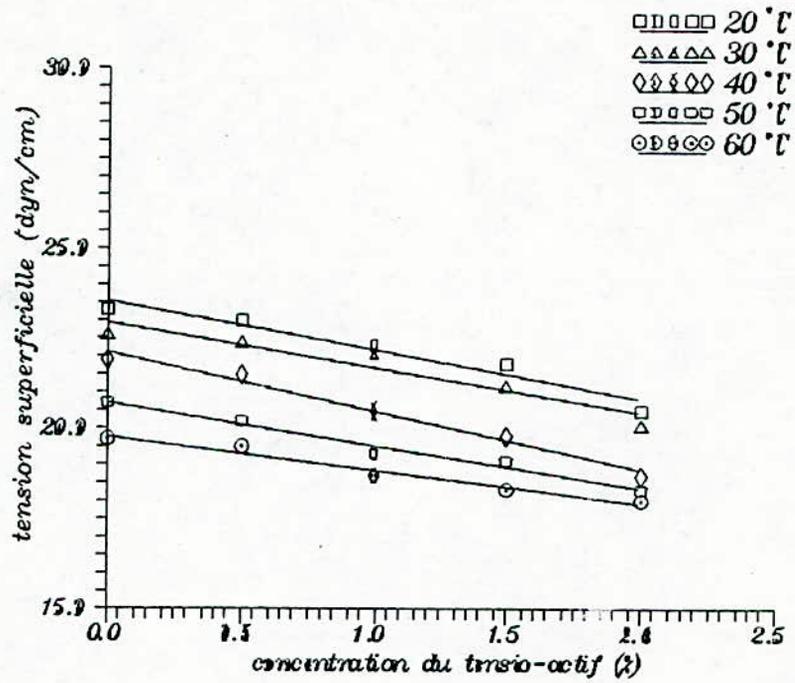


Fig:05 Variation de la tension superficielle du HRS162 en fonction de la concentration du tensio-actif et de la température (courbes iso-température)

à 40 °C	$\gamma = -1,62 \cdot C + 22,10$
à 50 °C	$\gamma = -1,18 \cdot C + 20,70$
à 60 °C	$\gamma = -0,92 \cdot C + 19,76$

avec : C : La concentration de tensio-actif en pourcentage volumique .

III . 5 Résultats obtenus pour la fraction lourde :

III . 5 . 1 Caractéristiques de la fraction lourde :

Les caractéristiques physiques de cette fraction sont les suivantes :

- Densité : 0,8750
- Indice de réfraction : 1,4853 à 23°C
- Point d'aniline : 60°C
- Composition chimique : pour la détermination de la composition chimique de cette fraction on a utilisé la méthode empirique

n.d . PA .

$$\%C_A = 1039,4 n - 470,4 d - 0,315 PA - 1094,3$$

$$\%C_N = -1573,3 n + 840,15 d - 0,4619 PA + 1662,2$$

$$\%C_P = 100 - (\%C_A + \%C_N)$$

avec : C_P , C_N et C_A les pourcentages des atomes de carbone présents dans les éléments paraffiniques, naphthéniques et aromatiques

n : indice de réfraction

d : densité

PA : point d'aniline

L'utilisation de cette méthode a donné les résultats suivants :

$$\%C_A = 19,020$$

$$\%C_N = 32,794$$

$$\%C_P = 48,185$$

Ces calculs montrent que cette fraction a une tendance

paraffinique .

- la distillation ASTM : les résultats de cette distillation sont dans l'annexe (5)

La courbe de cette distillation est sur la figure (06)

III . 5 . 2 Caractéristiques de la fraction légère :

Les caractéristiques physiques de cette fraction sont les suivantes:

- Densité : 0,7503
- Indice de réfraction : 1,4186 à 22,9°C
- Point d'aniline : 70 °C
- Composition chimique : l'utilisation de la méthode n . d .PA a donné les résultats suivants :

$$\%C_A = 5,201$$

$$\%C_N = 28,348$$

$$\%C_P = 66,450$$

Ces calculs mènent à penser que cette fraction à une tendance paraffinique .

- La distillation ASTM : Les résultats de cette distillation sont dans l'annexe (05) .

La courbe de la distillation est sur la figure (07)

III . 5 . 3 Critère de choix d'une fraction lourde et une autre légère :

Le choix de ces deux fractions est dicté par le souci de borner les caractéristiques du HRS 162 par une fraction légère $d = 0.7503$, et par une fraction lourde $d = 0.8750$; le comportement de tensio-actif est alors différent qualitativement et quantitativement .

III . 5 . 4 Résultats:

III . 5 . 4 . 1 Pour la fraction lourde :

Les résultats de la variation de la tension superficielle en fonction de la température et de la concentration du tensio-actif sont dans l'annexe (06) .

Pour cette fraction, on peut prévoir la variation de la tension superficielle à une concentration nulle en tensio-actif . La figure(08) montre cette variation . Nous avons de même tracé les courbes iso-

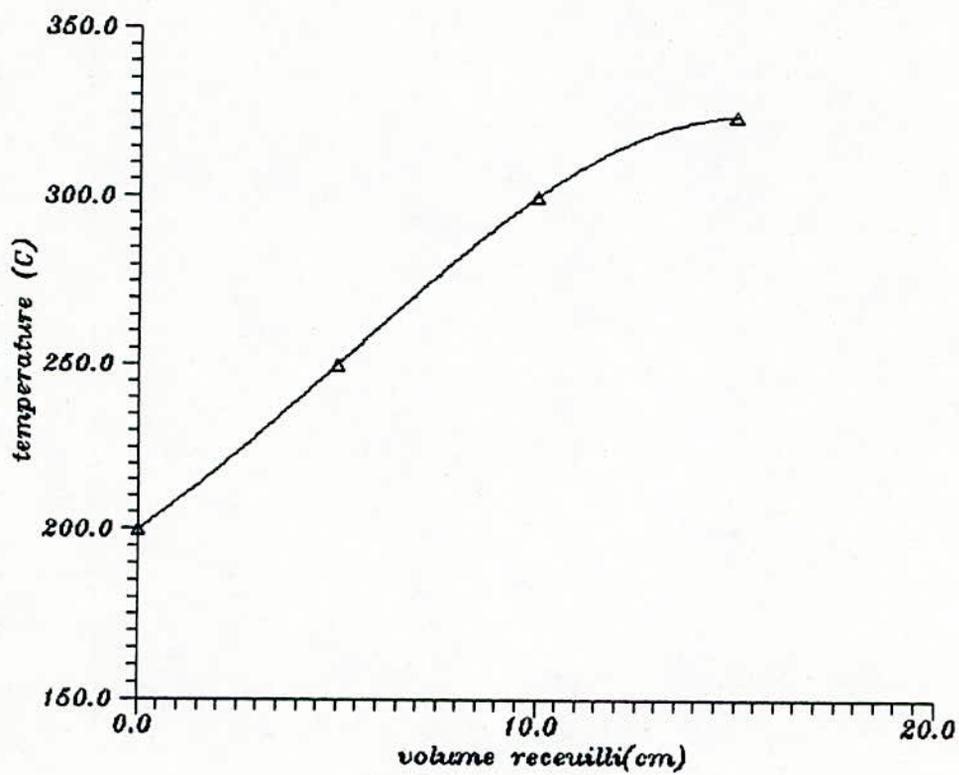


Fig:06 Courbe de distillation ASTM de la fraction lourde

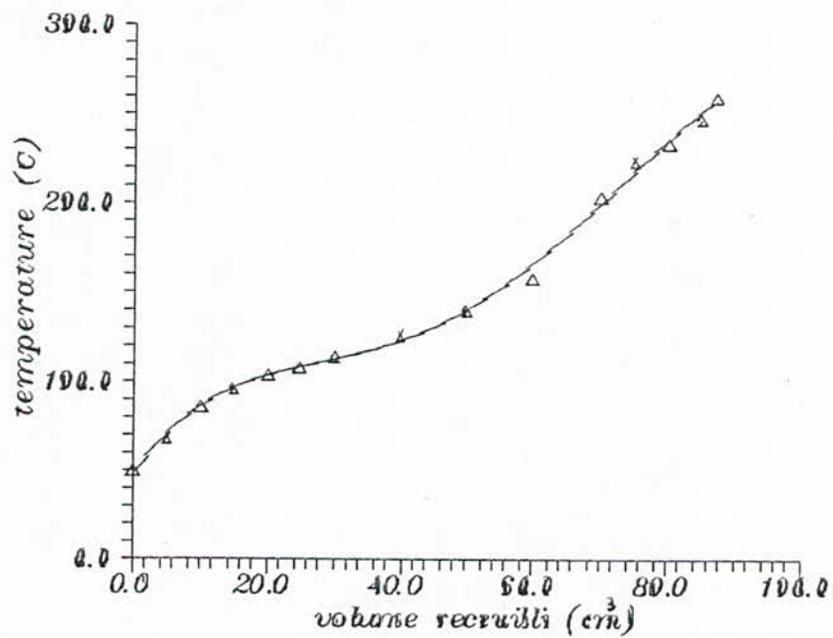


Fig:07 Courbe de distillation ASTM de la fraction legere

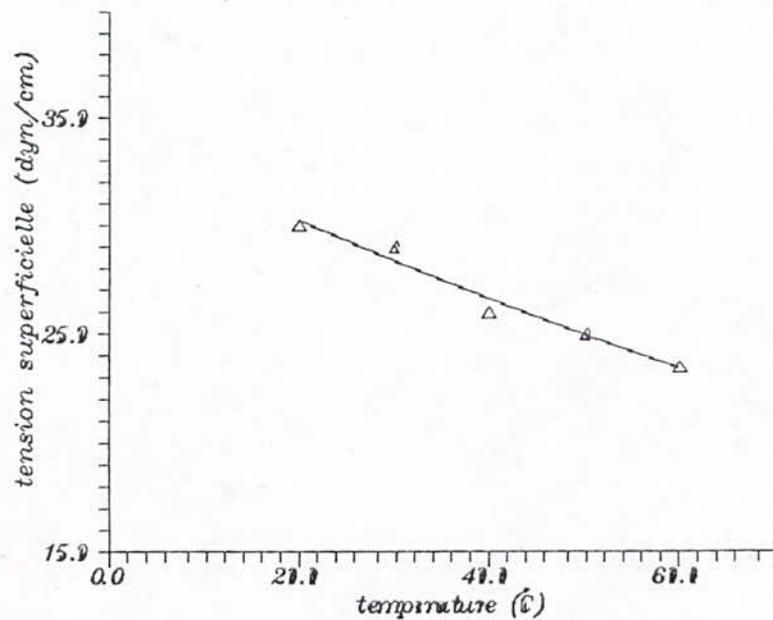


Fig:08 Variation de la tension superficielle de la fraction lourde en fonction de la température.

concentrations .

Il est aisé de prévoir pour un corps pur les valeurs de la tension superficielle à différentes températures, soit à partir de la figure (09), soit à l'aide des corrélations suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{à } C = 0\% & \gamma = -0,082 \cdot T + 31,62 \\ \text{à } C = 0,5\% & \gamma = -0,109 \cdot T + 31,80 \\ \text{à } C = 1,0\% & \gamma = -0,100 \cdot T + 30,44 \\ \text{à } C = 1,5\% & \gamma = -0,088 \cdot T + 29,34 \\ \text{à } C = 2,0\% & \gamma = -0,076 \cdot T + 28,06 \end{array} \quad (04)$$

avec : γ : La tension superficielle

C : La concentration du tensio-actif en pourcentage volumique

T : La température en (°C)

De même nous pouvons prévoir les isothermes en traçant la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration à différentes températures. La figure (10) présente ces isothermes .

Les équations des isothermes sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{à } 20^{\circ}\text{C} & \gamma = -1,38 \cdot C + 30,26 \\ \text{à } 30^{\circ}\text{C} & \gamma = -1,50 \cdot C + 29,60 \\ \text{à } 40^{\circ}\text{C} & \gamma = -1,54 \cdot C + 28,88 \\ \text{à } 50^{\circ}\text{C} & \gamma = -1,60 \cdot C + 27,96 \\ \text{à } 60^{\circ}\text{C} & \gamma = -1,42 \cdot C + 26,90 \end{array} \quad (05)$$

avec C: la concentration du tensio-actif en pourcentage volumique .

A partir de ces résultats, nous pouvons simuler le comportement d'un pétrole lourd vis-à-vis d'un tensio-actif ,et à différentes concentrations .

III.5.4.2 Pour la fraction légère :

Pour cette fraction ,nous avons tracé les mêmes courbes que la fraction lourde.

La variation de la tension superficielle en fonction de la température pour la fraction seule : fig (11)

Les courbes iso-concentration: fig (12)

Les équations de ces courbes sont :

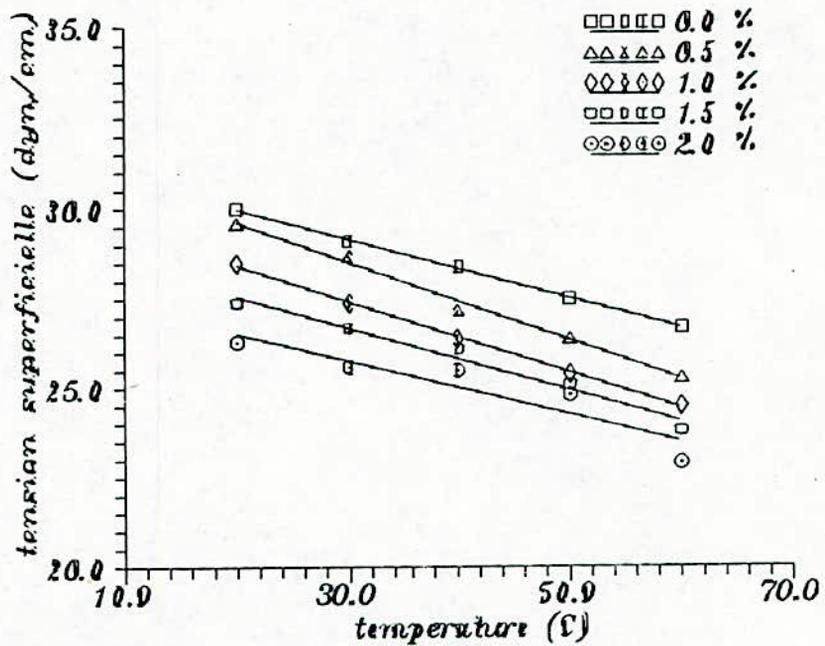


Fig:09 Variation de la tension superficielle de la fraction lourde en fonction de la concentration du tensio-actif, et de la température.(courbe iso-concentration)

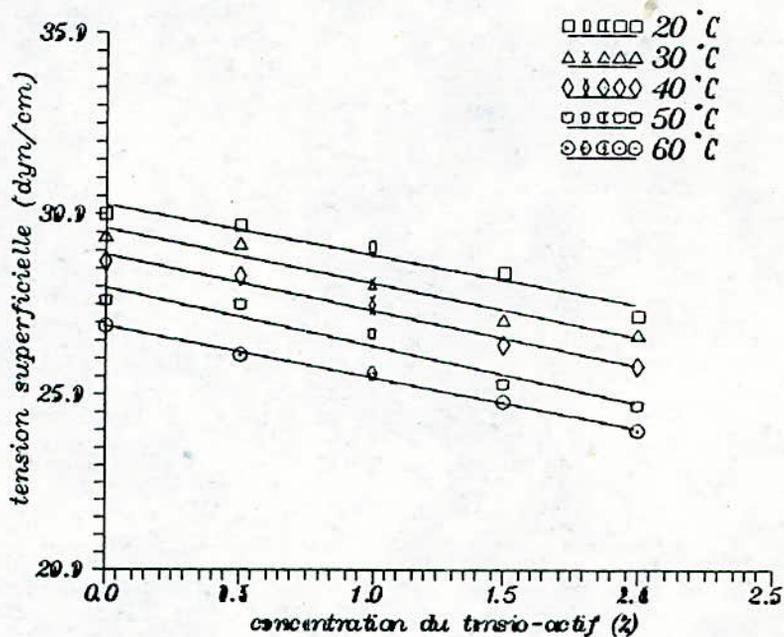


Fig:10 Variation de la tension superficielle de la fraction lourde en fonction de la concentration du tensio-actif et de la température. (courbes iso-température)

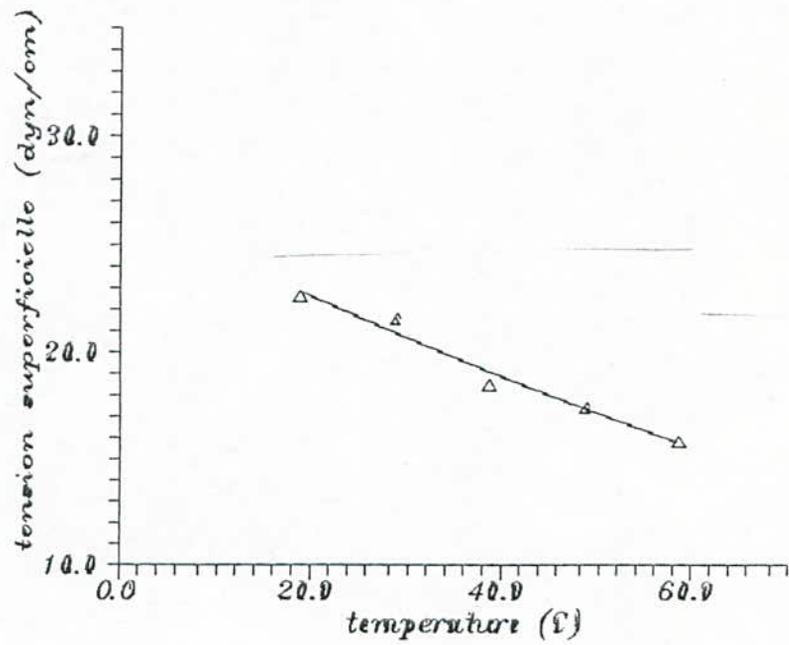


Fig:11 Variation de la tension superficielle de la fraction légère en fonction de la température.

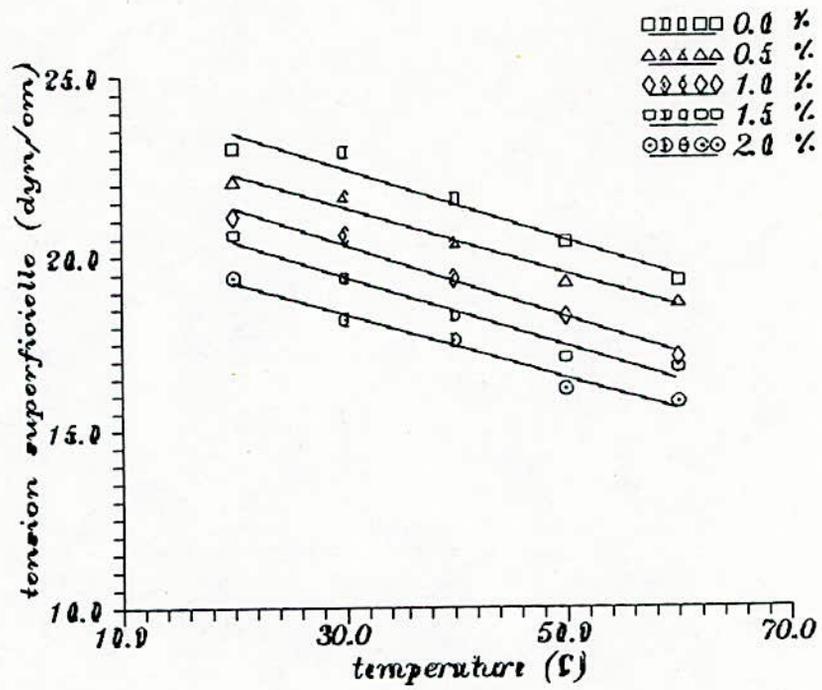


Fig:12 Variation de la tension superficielle de la fraction légère en fonction de la température et de la concentration du tensio-actif.
(Courbe iso-concentration)

$$\begin{array}{ll}
\text{à } C = 0\% & \gamma = -0,099 \cdot T + 25,40 \\
\text{à } C = 0,5\% & \gamma = -0,092 \cdot T + 24,12 \\
\text{à } C = 1,0\% & \gamma = -0,103 \cdot T + 23,42 \\
\text{à } C = 1,5\% & \gamma = -0,102 \cdot T + 22,40 \\
\text{à } C = 2,0\% & \gamma = -0,102 \cdot T + 21,50
\end{array} \tag{6}$$

avec : γ : La tension superficielle en (dyn/cm)
T : La température en (°C)
C : La concentration du tensio-actif en % volumique

Les courbes iso-température sont sur la figure (13) .
Les équations de ces courbes sont:

$$\begin{array}{ll}
\text{à } 20^{\circ}\text{C} & \gamma = -1,80 \cdot C + 24,12 \\
\text{à } 30^{\circ}\text{C} & \gamma = -2,22 \cdot C + 23,78 \\
\text{à } 40^{\circ}\text{C} & \gamma = -2,50 \cdot C + 23,28 \\
\text{à } 50^{\circ}\text{C} & \gamma = -2,22 \cdot C + 21,78 \\
\text{à } 60^{\circ}\text{C} & \gamma = -2,38 \cdot C + 21,22
\end{array} \tag{7}$$

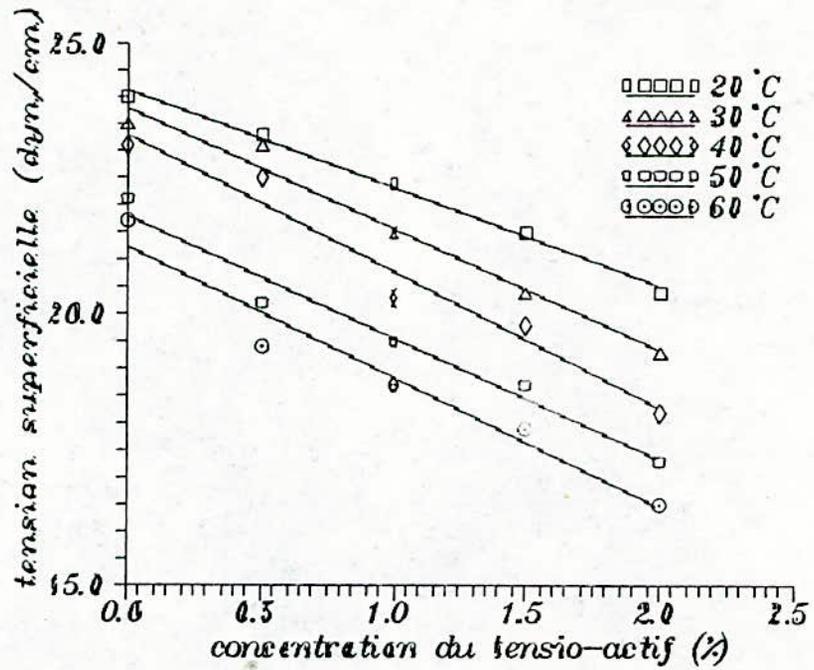


Fig: 13 Variation de la tension superficielle de la fraction légère en fonction de la concentration du tensio-actif, et de la température. (courbe iso-température)

A partir de ces résultats , nous pouvons déduire donc pour les fractions légères , qui peuvent être assimilées à un pétrole léger, le comportement de ces pétroles lors de la récupération tertiaire .

III.6 Conclusion :

Les valeurs de la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du tensio-actif pour les trois catégories de pétrole à densité différentes peuvent nous permettre de tracer toute chose égale par ailleurs à une température donnée par exemple 60°C (proche de celle du gisement).

Les courbes iso-densité à différentes concentration du tensio-actif sont sur la figure (14).

Nous avons tracé aussi les courbes iso-concentration à différentes densité : figure(15) . Ceci nous permettra de prévoir pour un pétrole brut de densité donnée son comportement vis-à-vis du tensio-actif à une température donnée .

Ce résultat est très important car il permet de généraliser les résultats ; cependant la composition peu avoir son importance .

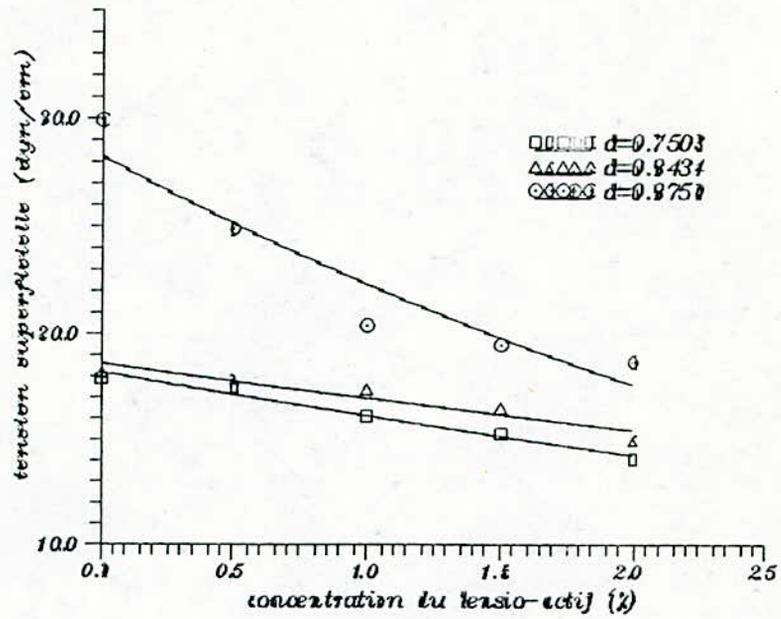


Fig 14: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du tensio-actif (courbes iso-densité)

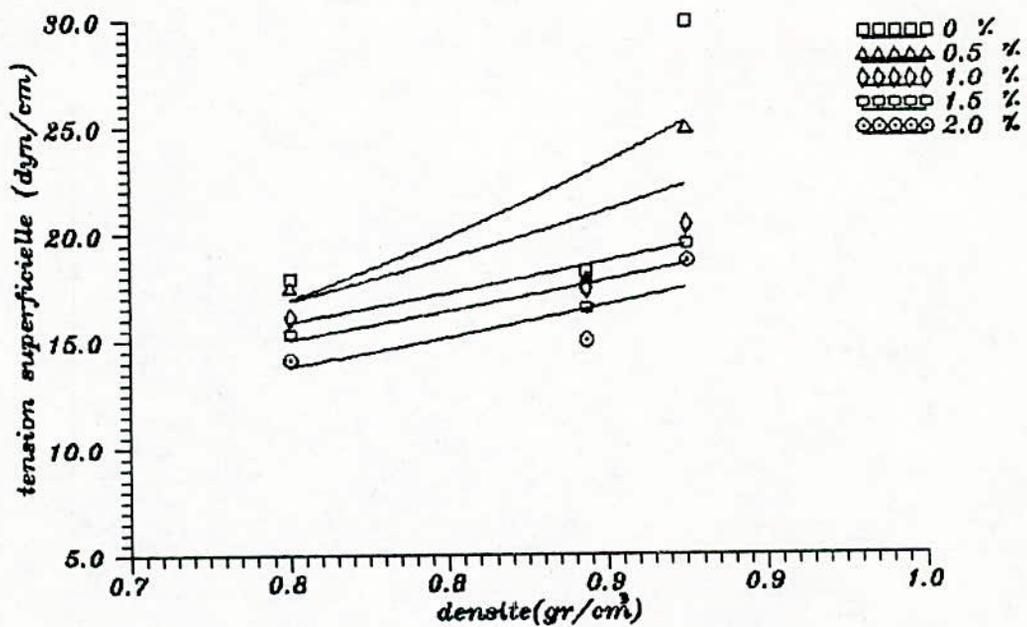


Fig 15: Variation de la tension superficielle en fonction de la densité (courbe isoconcentration)

IV/ ESSAI DE CAPILLARITE:

IV.1 Introduction:

Les pores de la roche sédimentaire contiennent à la fois de l'eau et de l'huile. Ceci provoque la formation de nombreux interfaces et amplifie l'importance des phénomènes de surface.

Le mécanisme de piégeage d'une huile peut être représenté par le schéma simple de deux capillaires de tailles différentes en parallèle.

Les phénomènes de surface provoquent le piégeage des de pétrole dans les pores de la roche sédimentaire.

La simple injection d'eau dans les gisements de pétrole ne permet pas d'avoir de bons rendements. Ceci est dû au mauvais balayage causé par l'importance des forces de capillarité au niveau des pores des gisements.

L'utilisation des tensio-actifs a permis l'augmentation de l'efficacité du balayage, par la modification des capillaires.

L'essai de capillarité consiste à montrer l'effet d'une solution de tensio-actif sur l'opération de balayage du pétrole HRS162, dans les pores.

IV.2 Principe de l'essai :

Pour pouvoir réaliser cet essai, nous avons assimilé les pores de la roche sédimentaire à des tubes capillaires de diamètre très petit. Cette approche est loin de la réalité si on sait que les pores de la roche sédimentaire ne sont pas réguliers ainsi qu'on ne peut pas comparer la nature de la roche au verre du tube capillaire.

On remplit deux tubes capillaires de 25 cm de longueur, et de 1 mm de diamètre par du pétrole HRS162, à l'aide d'une seringue nous injectons dans l'un des capillaires de l'eau et dans l'autre une solution de tensio-actif à 2% (la concentration est choisie de telle façon qu'elle donne de grands abaissés de tension interfaciale entre l'eau et le pétrole).

Les quantités d'eau, et de solutions de tensio-actif injectées sont de sorte qu'elles permettent de voir une interface bien claire entre le pétrole et la solution injectée dans le tube capillaire.

Nous comparons le temps d'écoulement du pétrole dans les deux tubes capillaires, ainsi que la nature de déplacement de l'huile.

Nous comparons aussi le temps d'écoulement du pétrole pour

différentes températures .

IV.3 Résultats :

Dans le capillaire où on a injecté de l'eau, on remarque l'adhésion des gouttelettes de pétrole contre les parois du capillaire .

La solution diluée de tensio-actif arrive à nettoyer le tube capillaire d'une façon satisfaisante, et de déplacer rapidement le pétrole dans le capillaire .

Le temps d'écoulement du pétrole par simple injection d'eau est de 2 minutes la température ambiante . Tandis que le temps d'écoulement après l'injection de la solution diluée de tensio-actif est de 35 secondes .

Une augmentation de température montre une diminution du temps d'écoulement . Fig (16)

IV.4 Commentaires

L'eau seule n'arrive pas à mouiller toute la parois du tube capillaire . Aussi l'existence de tension interfaciale eau-huile élevée empêche le déplacement de l'huile .

La présence de tensio-actif permet la modification à la fois de la mouillabilité, ainsi que la tension interfaciale

L'addition du tensio-actif à l'eau produit une adsorption de ses molécules à la surface de l'eau et à l'interface eau-solide . Les molécules vont se placées de façon que la partie hydrophobe va s'orienter vers l'eau et la partie hydrophile vers les parois du tube capillaire . L'angle de contact va s'abaisser à une valeur qui permet un bon étalement de l'eau contre les parois du capillaire .

Les molécules de tensio-actif vont se placer aussi à l'interface eau-huile, et vont se diriger de la même façon que l'interface eau-solide . De cette façon la tension interfaciale va s'abaisser à des valeurs très basses de l'ordre de 10^{-3} mN/cm (la tension interfaciale entre l'eau et l'huile est de l'ordre de 30 mN/cm .

Pour diminuer la tension interfaciale, l'action du tensio-actif est divisé en deux parties . En faite, le tensio-actif va d'abord présenter une action détersive pour déplacer la couche d'huile à partir des parois, ensuite il va mouiller la surface du capillaire .

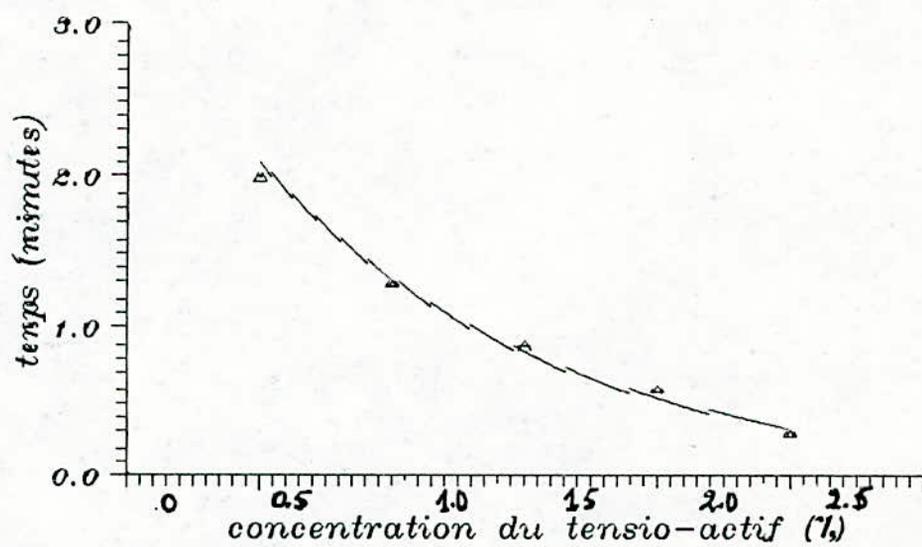


Fig 16: Variation du temps de l'écoulement du pétrole dans un capillaire en fonction de la température (la concentration du tensio-actif est constante)

Cette expérience peut donner une indication de ce que se passe vraiment dans le gisement du pétrole . Les pores de la roche sédimentaire peuvent être assimilés à un tube contenant une grande quantité de capillaire, ou bien à un milieu poreux de même porosité, mais au niveau réel d'autres paramètres entre en jeu, comme l'adsorption du tensio-actif sur la surface de la roche sédimentaire, ceci cause des pertes considérables en matière de tensio-actif .

En plus de la simulation de la roche sédimentaire à un milieu poreux régulier, cette expérience à permet de voir l'efficacité de balayage en fonction de la structure du tensio-actif, (longueur de la chaîne hydrophile, est la nature groupement hydrophobe) .

Le dodecylbenzen sulfonate de sodium a prouvé une bonne efficacité pour la diminution de la tension interfaciale entre l'eau et le brut HRS 162, ainsi qu'une bonne mouillabilité pour les parois du capillaire .

Malgré que le DDBSNa a la bonne efficacité pour la diminution de la tension interfaciale et la présentation d'une bonne mouillabilité, son utilisation reste très limitée à cause de son coût .

V/ ESSAIS DE FORMATION DE L'EMULSION :

V.1 Rappel :

L'émulsion est une dispersion liquide-liquide, ou une suspension de particule liquide au sein d'une autre phase liquide non miscible, la phase dispersée ou en suspension est l'état des particules dont les dimensions peuvent varier entre les limites très larges .

Généralement on distingue les émulsions "huile dans l'eau" où la phase continue est l'eau, et les émulsions "eau dans l'huile" où la phase continue est l'huile .

La formation d'une émulsion est étroitement liée à la stabilité, pour préparer une émulsion, il faut agiter une présence d'un agent émulsifiant, la phase l'huileuse et la phase aqueuse mises en contact .

La tension interfaciale entre les fluides joue un rôle très important pour la stabilité de l'émulsion . Cette valeur exprime en effet l'énergie qu'il faut fournir pour accroître l'aire interfaciale ; plus elle sera basse, plus il sera facile de former des gouttes d'un liquide dans l'autre et plus l'émulsion sera stable .

Une tension interfaciale nulle entre deux liquide correspond à une miscibilité totale .

Le rôle des agents tensio-actifs et précisément d'abaisser la tension interfaciale entre les fluides .

Les microémulsions sont des émulsions dont les gouttelettes de l'huile sont finement divisées, de diamètre très inférieur que dans les émulsions . Ceci est obtenu par l'ajout d'un cotensio-actif (généralement un alcool) .

V.2 But de la manipulation :

Le but de cet essai est d'étudier la stabilité des émulsions préparées à base du pétrole HRS162 ,et une solution de tensio-actif (DDBSNa),en fonction du temps et de la température.

Dans une deuxième étape nous ajoutons un cotensio-actif(un alcool) à l'émulsion dans le but de préparer des microémulsions.

Durant cette étape,nous avons étudié l'influence du rapport

tension-actif/alcool, ainsi que le rapport eau/huile sur la nature de la microémulsion obtenue, et sur la variation de sa tension superficielle à différentes températures .

V . 3 Principe des expériences :

V . 3 . 1 Influence de la concentration en tensio-actif sur le temps de stabilité :

Nous préparons des solutions diluées de tensio-actif (DDBSNa) à 0.4 , 0.8 , 12%.

Une quantité de cette solution est ajoutée à un échantillon de pétrole HRS162 (le rapport volumique solution de tensio-actif /huile est fixé à 2/5).

Le mélange est ensuite agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 3 minutes ,et est laissé au repos à température ambiante .On détermine le temps de destruction de l'émulsion (le temps de stabilité).

V . 3 . 2 Influence de la température sur la stabilité des émulsions :

Dans cette expérience , nous avons préparés des solutions diluées de tensio-actif (DDBSNa) à 0.4, 0.8 ,4% .

Nous ajoutons une quantité de chaque solution à un échantillon de pétrole HRS162 (le rapport volumique solution de tensio-actif /huile est fixé à 2/5).

Les mélanges sont ensuite agités à l'aide d'agitateur magnétique pendant 10 minutes , et sont laissés au repos . On note le temps de stabilité.

Dans une deuxième étape , nous avons mis les échantillons dans un bain marie .On note la température de destruction de l'émulsion.

V . 3 . 3 Préparation des microémulsions:

Pour la préparation des microémulsions , nous avons utilisé : le pétrole JHRS162 , l'eau du robinet , le tensio-actif (DDBSNa) et l'alcool isopropylique . Initialement nous avons gardés le rapport eau /huile fixe (WOR=1) et nous avons préparés plusieurs mélanges dans le but de préparer des microémulsions de type WINSOR III ou WINSOR IV . Les compositions de ces mélanges sont données dans le tableau (03).

Nous laissons les mélanges se stabiliser pendant 24 heures , et

	Eau	Huile	Alcool isopropylique	DDBSNa
Mélange 1	40	40	10	10
Mélange 2	40	40	15	05
Mélange 3	40	40	05	15

Tableau 03: Composition des mélanges pour la
préparation des microémulsions
(WOR=1 fixe et R variable).

	Eau	Huile	Alcool isopropylique	DDBSNa
Mélange 1	40	40	15	05
Mélange 2	20	60	15	05
Mélange 3	60	20	15	05

Tableau 04: Composition des mélanges pour la
préparation des microémulsions
(R=1/3 fixe et WOR variable).

nous mesurons la tension superficielle de la microémulsion obtenue à différentes températures .

Les mêmes démarches seront refaites pour des mélanges dont le rapport tensio-actif/alcool est fixe ($R=1/3$), tandis que le rapport WOR est variable .

Remarques :

- Le rapport $R=1/3$ est choisi car il donne la tension superficielle la plus basse pour les microémulsions obtenues lorsque le WOR est fixe et R est variable .

- Le rapport WOR est choisi généralement proche de 1 .

- Les microémulsions de type III et IV sont très intéressantes du point de vue de la récupération du pétrole .

Les microémulsions de type IV peuvent "dissoudre" à la fois de l'huile et de l'eau (elles leur sont donc miscibles) , avant de se "casser", c-à-d de se décomposer en plusieurs phases.

Les microémulsions de type III présentent des systèmes triphasiques .Elles permettent d'atteindre des tensions interfaciales très basses ,entre la microémulsion et l'huile ,comme entre la microémulsion et l'eau .

V.4 Résultats :

a) Les résultats de la variation du temps de stabilité en fonction de la concentration du tensio-actif sont donnés dans l'annexe (09) .La courbe représentative se trouve sur la figure (17) .

Commentaires :

La variation du temps de stabilité est une fonction linéaire de la concentration du tensio-actif .Une augmentation de la concentration du tensio-actif entraîne l'augmentation de la durée de stabilité .

La détermination de la concentration critique de stabilité (la concentration à partir de laquelle ,la stabilité de l'émulsion dure très longtemps), s'est échouée,car nous n'avons pas obtenu un palier de stabilité correspondant à une concentration bien déterminée.Ceci est dû au manque d'expériences , parcequ'il fallait préparer beaucoup de solutions de tensio-actif à des concentrations qui balayent un intervalle très large pour envisager les émulsions .

L'équation de la courbe représentative de la variation du temps de stabilité en fonction de la concentration est :

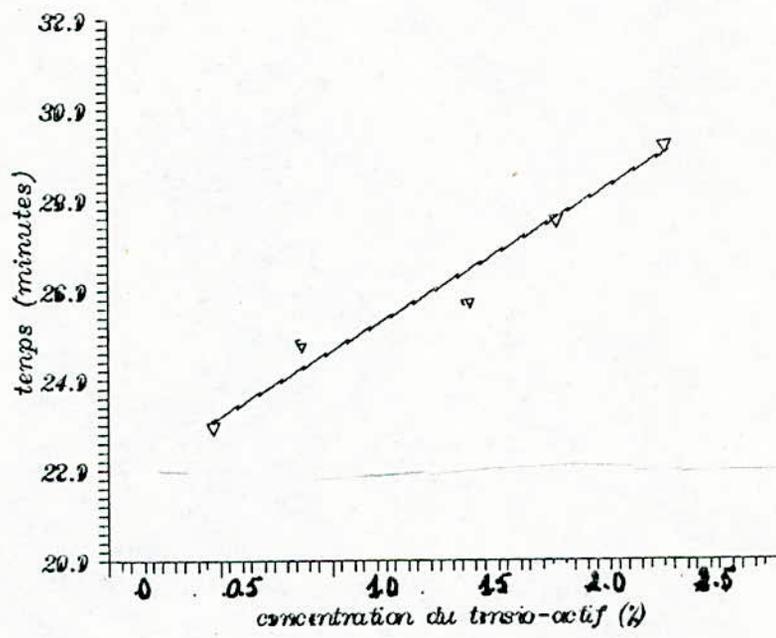


Fig 17:

Variation du temps de stabilité de l'émulsion en fonction de la concentration du tensio-actif.

$$t = 5,35 \cdot C - 0,89 \quad (08)$$

avec t : le temps en minute
 C : la concentration du tensio-actif en pourcentage volumique.

L'agitation joue un rôle très important pour la stabilité des émulsions. Nous avons remarqué qu'une variation du temps d'agitation entraîne une variation du temps de stabilité .

b) Les résultats de variation de la température de destruction de l'émulsion en fonction de la concentration tensio-actif sont donnés dans l'annexe (09) . La courbe représentative se trouve sur la figure (18) .

On note que dans cette expérience les émulsions étaient très stables à température ambiante. Ceci est dûe sûrement à l'augmentation du temps d'agitation.

Commentaires :

La température est un facteur très important qui influe la stabilité des émulsions .Nous avons remarqué que les émulsions préparées étaient très stables à température ambiantes , mais dès qu'on commence à chauffer progressivement l'émulsion se casse et montre deux phases distinctes : l'une est la phase pétrole , l'autre: la phase de la solution du tensio-actif .

La figure (18) montre que la température^{de} destruction de l'émulsion augmente avec l'augmentation de concentration .

Une augmentation de la température détruit l'émulsion car la miscibilité entre l'huile et l'eau augmente , donc au lieu d'avoir des gouttelettes d'eau en suspension dans l'huile . Nous verrons plutôt une seule phase qui se sépare en deux phases dès que la température diminue. Une augmentation de la concentration du tensio-actif provoque une émulsion plus importante , donc pour casser cette émulsion il faut fournir plus d'énergie .

Le résultat obtenu est très important , car il nous permet dans les conditions de gisement (surtout pour la température) d'avoir la concentration de la solution de tensio-actif à injecter pour avoir une émulsion qui sera très stable dans la température du gisement (autour de 70°C) .

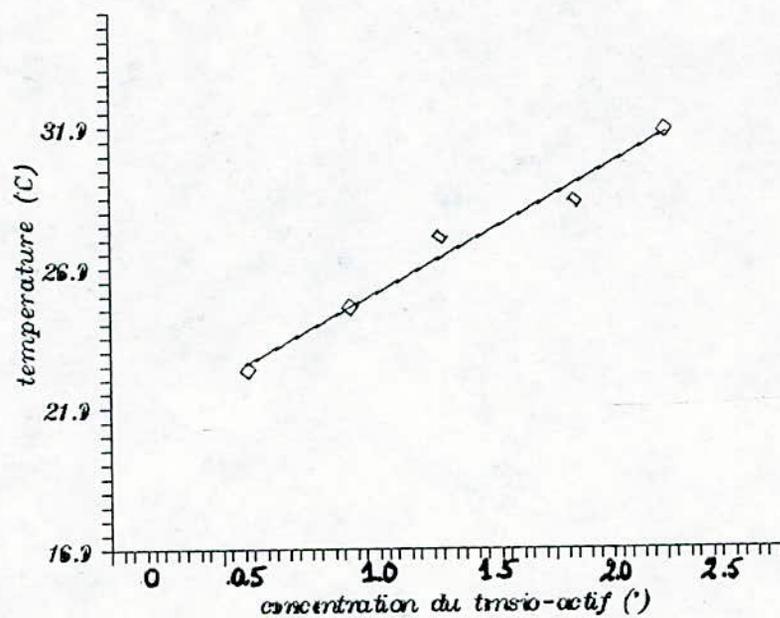


Fig 18:

Variation de la température de destruction de l'émulsion en fonction de la concentration du tensio-actif.

C) Résultats de préparation du microémulsions :

1^{er} Cas : Le WOR est constant (égale à 1), et R variable :

Les résultats de la variation de tension superficielle en fonction du rapport R , et de la température sont donnés dans l'annexe (10) .La figure (19) illustre ces résultats .

Commentaires :

Les microémulsions obtenues étaient de type WINSOR III , (la présence de trois phases dont la phase intermédiaire est une microémulsion) . La présence de la microémulsion est vérifiée par sa transparence , et sa clareté .

Pour une température constante la tension superficielle de la microémulsion augmente avec l'augmentation du rapport tensio-actif / alcool . Pour le même rapport , une augmentation de la température entraîne une diminution de la tension superficielle .

2^{ème} Cas : Le R constant , et WOR variable :

Les résultats sont dans l'annexe (10) , et les courbes représentatives sont sur la figure (20) .

Les microémulsions obtenues dans ce cas étaient toujours du type III

Pour une augmentation du rapport WOR , la tension superficielle augmente à une température constante .

D'après les résultats du 1^{er} et le 2^{ème} cas , on remarque qu'il faut travailler avec des rapports WOR , et R inférieurs à un, pour avoir une tension superficielle très basse . Ce résultat est très demandé dans le cas de la récupération tertiaire du pétrole , car on cherche surtout à diminuer les tensions interfaciales , et superficielles à des valeurs très basses (de l'ordre de 10^{-3} mN/m).

V.5 Conclusion :

Les résultats obtenus lors de l'expérience de l'émulsion peuvent nous fournir plusieurs informations concernant la nature des émulsions obtenues à partir du pétrole HRS162 , et le tensio-actif (DDBSNa) .

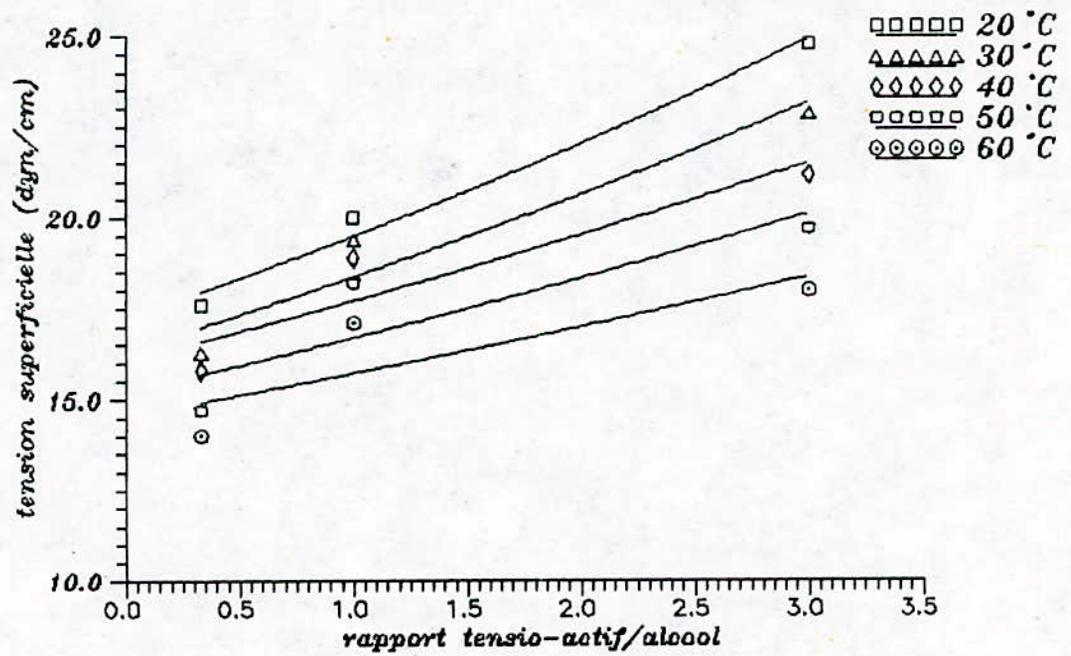


Fig:19

Variation de la tension superficielle de la microémulsion en fonction du rapport R et de la temperature.

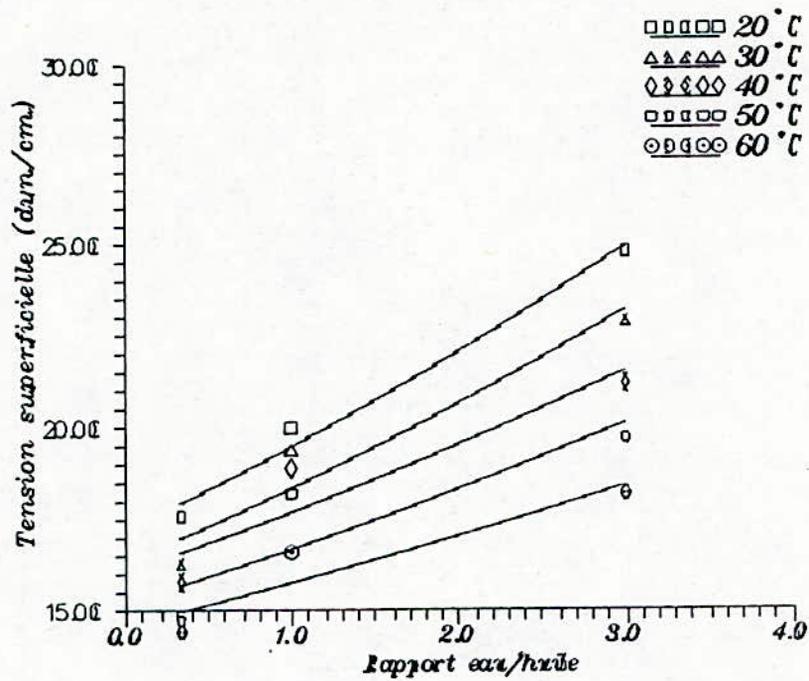


Fig:26 Variation de la tension superficielle des macroémulsions en fonction du rapport eau/huile et de température. (R constant)

Leurs stabilité augmente linéairement avec la concentration du tensio-actif . Cette stabilité est liée directement à un facteur très important appelé la B.L.H (balance lipophile-hydrophile).

Quand l'émulsion se forme , le tensio-actif se met à l'interface entre l'huile et l'eau , avec sa chaîne hydrophobe orientée vers l'huile , et le groupement hydrophile orienté vers l'eau .

Une règle générale est que la phase ou l'émulsifiant et le plus soluble constituera la phase continue ou externe .

La B.L.H est un nombre empirique relié à la nature chimique de l'émulsifiant . Elle est donnée par la relation suivante :

$$B.L.H = \sum VGH - \sum VGL + 7$$

VGH : valeurs des groupements hydrophiles .

VGL : valeurs des groupements lipophiles .

Les valeurs des groupements hydrophiles , et lipophiles sont tabulées . Elles dépendent de la nature des deux groupements .

Une valeur faible de la B.L.H , donnera une émulsion eau dans l'huile , par contre une valeur élevée de la B.L.H donnera une émulsion huile dans l'eau .

Pour le cas du tensio-actif (DDBSNa) , la B.L.H est autour de (10 - 12) , ce qui implique que les émulsions obtenues lors des expériences sont des émulsions huile dans l'eau . Ce résultat est très recherché , car dans les conditions du gisement on cherche à avoir ce type d'émulsion pour pouvoir solubiliser l'huile dans la solution de tensio-actif injectée , et la drainer vers les puits de production .

Il faut toutefois que même si on obtient une bonne formulation de microémulsion à partir d'une quantité minimale de tensio-actif et une proportion donnée d'eau et d'hydrocarbure , ceci ne suffit pas pour définir complètement un système micellaire . D'autres paramètres , tels que la rétention du tensio-actif par la roche , le contrôle de mobilité , les tensions interfaciales , et la stabilité des systèmes polyphasiques , doivent être pris en considération avant de conclure à l'optimisation d'une formulation.

DEUXIEME PARTIE

Dans cette partie , nous avons effectué l'oxydation du pétrole brut HRS162 par l'hypochlorite de sodium . Cette opération a pour but de créer des fonctions carboxyliques dans le pétrole brut . Une fois le produit de l'oxydation sera neutralisé à l'aide de la soude , il pourra donner des tensio-actifs de type anionique $R - COO^- Na^+$ avec R une chaîne hydrocarbonée de longueur variable .

Notre travail s'est limité à :

- Réaliser l'oxydation du brut HRS162 .
- Mesurer l'indice d'acide de ce brut avant et après l'opération de l'oxydation pour examiner la modification de la teneur des acides carboxyliques .
- Analyser le produit obtenu à l'aide de l'infra-rouge pour identifier la présence de la liaison $C = O$. Une analyse I.R était faite pour le brut seul pour pouvoir identifier la présence du groupement $C = O$ avant et après l'oxydation .

I / RAPPEL :

Les expériences faites pour la récupération du pétrole au moyen de tensio-actifs ont données de bon résultats au laboratoire , ainsi que sur quelques champs pilotes .

L'utilisation de tensio-actifs de synthèse ioniques , non ioniques implique une industrie chimique développée , en particulier pour les non ioniques , et les produits obtenus ne permettent pas de résoudre tous les problèmes posés par les différents gisements.

L'injection de la soude dans les gisements de pétrole a prouvée une bonne efficacité pour la récupération du pétrole .en effet la soude réagit avec certains composants de l'huile , plus spécialement des acides carboxyliques pour produire des agents tensio-actifs (sels de sodium des acides) .

L'utilisation de la soude révèle donc l'efficacité de substances tensio-actives déjà présentes dans le brut , cependant 70% des bruts ont un indice d'acide trop faible :

$$0 < I.A < 1,5 \text{ mg KOH / g}$$

La valeur limite extrême est de 0,5 .

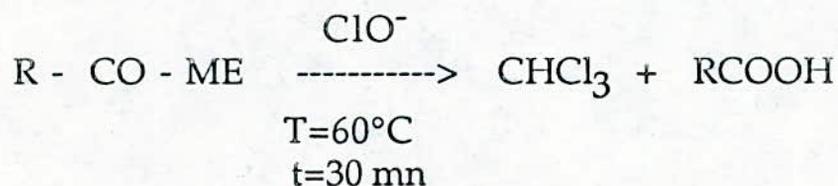
L'idée qui vient donc à l'esprit à la suite de ces remarques est de créer des fonctions acides carboxyliques , lorsque leurs concentration est trop faible pour un brut donné .

Cette réaction pourrait s'envisager par exemple " in - situ " en injectant avec la soude un oxydant approprié (l'hypochlorite de sodium par exemple) . La récupération du pétrole se fait ensuite par un balayage à la soude .

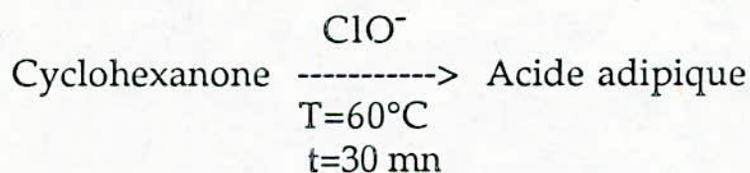
II/UTILISATION DE L'HYPOCHLORITE DE SODIUM EN CHIMIE ORGANIQUE :

Cet oxydant est peu utiliser en synthèse , les réactions connues sont les suivants:

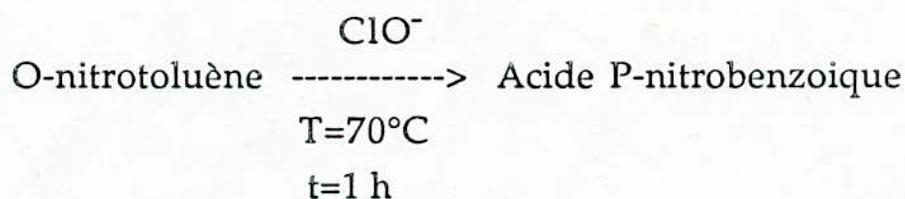
• Oxydation des cétones énolisables :



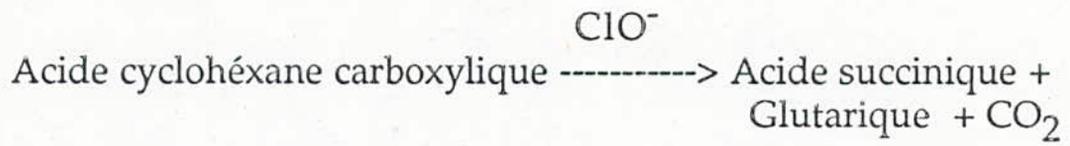
• Oxydation des cétones cycliques :



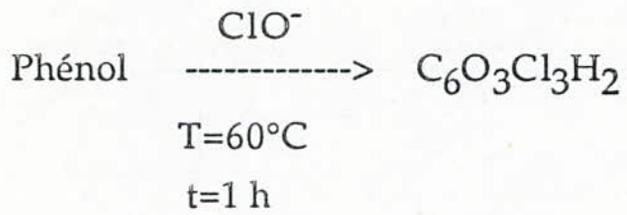
• Oxydation des méthyles aromatiques :



• Oxydation des acides saturés carboxyliques :



• Dégradation de cycles aromatiques :



III/ MODE D'OXYDATION DES CHAINES HYDROCARBONEES PAR L'HYPOCHLORITE DE SODIUM :

CHARKRABARTTY [52] utilise l'hypochlorite de sodium dans un but analytique .Il montre sur des molécules modèles que cet oxydant attaque les liaisons entre carbone aliphatiques Sp^3 , les liaisons entre carbones aromatiques Sp^2 ne sont pas touchées .

Le résultat de l'oxydation dans le premier cas conduit à la formation d'acides carboxyliques et de gaz carbonique et sur la base des observations faites sur les modèles il analyse les résultats obtenus par oxydation du charbon .

D'après MAYO [53] la principale faiblesse des interprétations de CHAKRABRTTY est de ne pas considérer que des groupes hydroxynes ou des chaînes aliphatiques courtes portées par des cycles aromatiques présent dans le charbon sont oxydées par l'hypochlorite .Il montre également que des acides peuvent être transformés en anhydrides au moment de la réaction d'oxydation .

IV / MODE OPERATOIRE :

Huit grammes HRS162 dilués dans 200 ml d'héxane sont agités dans un réacteur de 1l avec 200 ml d'une solution aqueuse d'hypochlorite

On ajoute 200 mg d'un agent de transfèrt (sel d'ammonium quaternaire).

La température est maintenue à 64°C (reflux de l'héxane) . Le temps de la réaction est fixé à 30 h .L'agitation est faite avec un agitateur magnétique à une vitesse de 500 tr/mn .

La phase organique est débarassée des solides par filtration puis est agitée dans une ampoule à décanter avec un volume égal d'une solution 0,1 N d'acide chlorydrique .Cette étape a pour but de neutraliser les sels de sodium des acides formés .

La phase organique est ensuite lavée trois fois à l'eau distillée ,puis séchée sur sulfate de sodium préalablement étuvé , l'évaporation de l'héxane se fait au Rotavapor sous vide de la trompe à eau , à 50°C jusqu'à obtention d'un poids constant .

Cet essai a été menu sur un seul brut (HRS162) , nous avons noté l'augmentation de l'indice d'acide dans le produit d'oxydation .

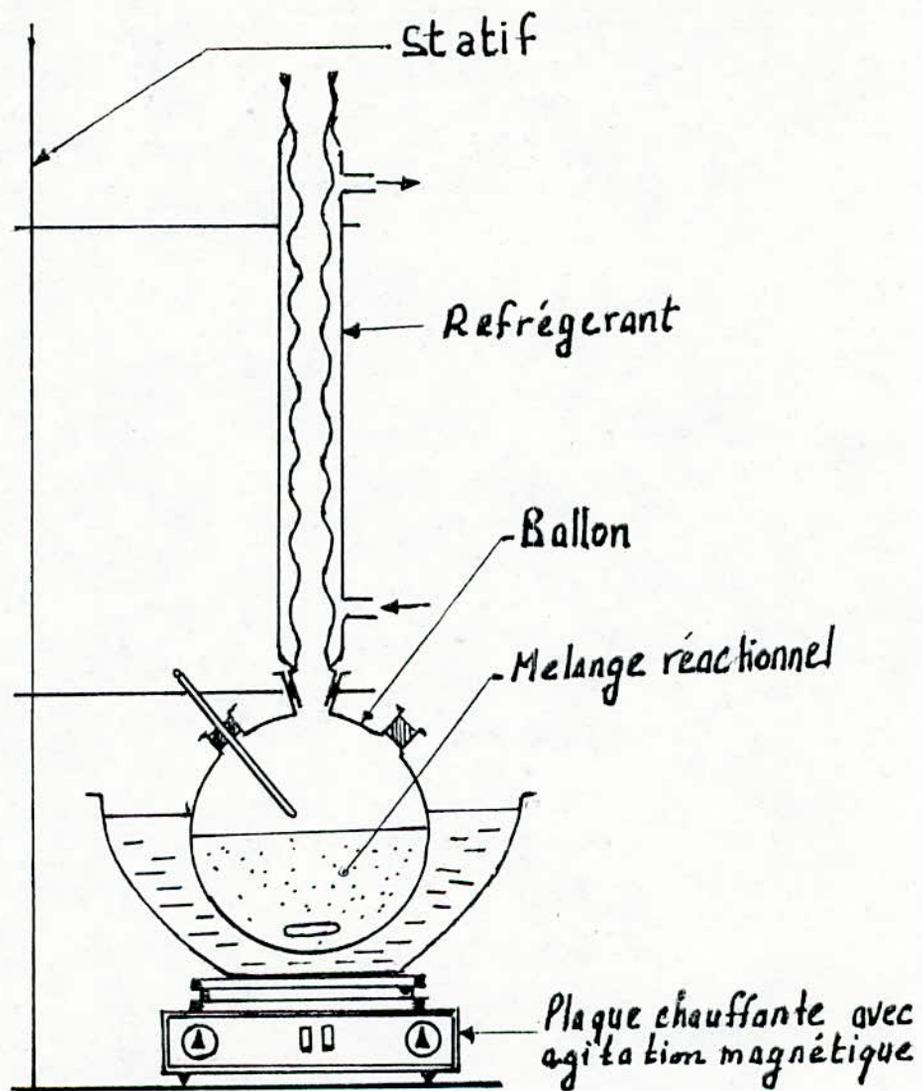


FIG :21 Montage expérimentale

V / CONDITION OPERATOIRE DE LA REACTION D'OXYDATION :

Différentes conditions de réaction ont été étudiés , elles sont résumées dans le tableau (05) .

Nous avons testé les paramètres suivants :

- Utilisation d'héxane comme solvant du brut .
- Utilisation d'un agent de transfèrt .
- Influence de la température .

Commentaires :

Pour la réaction d'oxydation du brut en solution dans l'héxane et à 64°C ,on remarque une augmentation de l'indice d'acide qui passe de 9,13 mg KOH / g à 10,87 mg KOH / g et ceci après 30 h de réaction c.a.d que environ 13% du brut a été oxydé .

On rapporte que certains bruts présentent une augmentation d'indice d'acide après oxydation allant jusqu'à 300% .Des exemples sont donnés dans le tableau (06) .

On observe une augmentation de l'indice d'acide après oxydation qui parrait d'autant plus forte que l'indice de départ est élevé .

Pour notre réaction on remarque une faible augmentation de l'indice d'acide par rapport à celui du départ .Une hypothèse possible est que la méconnaissance de la normalité de l'hypochlorite ne nous donne aucune certitude sur la présence de cet oxydant .

Cependant , un autre essai a été réaliser à 50°C et sans héxane ce dernier ne nous a pas permis d'avoir un résultat concluant puisque à l'étape de neutralisation nous n'avons pas pu séparer la phase organique de la phase aqueuse .

Phase	a	b
Organique	8g de brut 200 ml d'héxane	8g de brut
Phase aqueuse	200 ml de NaClO ()N	200 ml de NaClO ()N
Agent de transport	Nitrate d'amoniun NH_4NO_3 200 mg	Ø
Temps en H	30	30
Température (°C)	64	50

Tableau 05: Conditions opératoires de l'oxydation du HRS162.

Nom du brut	I.H. mg KOH/g	I.A. mg KOH/g après oxydation
EMLISCHEIN	3.16	54.81
LACQ	0.88	2.15
PEYCORADE	0.72	3.57
EMERAUDE	1.53	6.50
GRENADE/ADOUR	1.55	3.63
EDJELEH	0.10	1.25

TABLEAU 06: Résultats de mesure de l'indice d'acide pour différents pétroles.
(avant et après oxydation).

VI / DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE DE L'INDICE D'ACIDE :

Nous avons mesuré l'indice d'acide des produits oxydés selon la norme [NF T60-112 NOV 1959].

Definiton de l'indice d'acide :

C'est la quantité total de base ,éxprimée en mg de potasse , nécessaire pour neutraliser les constituants acides présent dans un gramme de la matière à analyser .

Principe de la méthode :

Pour déterminer l'indice d'acide ,la prise d'essai est dissoute dans un mélange de toluène et d'alcool isopropylique .

La solution homogène obtenue est titrée avec une solution normalisée alcoolique de base en présence de paranaphtal-benzoïque comme indicateur .

Calculs :

L'indice d'acide total (mg de potasse / g) = (A x N x 56,1) / M
ou

A : nombre de ml de solution de potasse utilisés pour titrer la prise d'essai ;

N : normalité de la solution de potasse = 0,083 N

M : masse en gramme de la prise d'essai mise en œuvre .

- Pour le pétrole brut HRS162 avant oxydation

La masse de l'échantillon M = 0,0489 g
 La normalité N de la solution de KOH = 0,083 N
 A = 0,1 ml

d'où

$$IA = \frac{0,1 \times 0,083 \times 56,1}{0,0489} = 9,522 \text{ mg KOH / g}$$

- Pour Le pétrole HRS 162 après oxydation en solution dans L 'hexane et l'hypoclorite à 64°C .

A = 0,1 ml
 N = 0,083 N
 M = 0,0428 g

$$I.A = \frac{0,1 \times 0,083 \times 56,1}{0,0428} = 10.87 \text{ mg KOH/g}$$

VII/ CARACTERISATION DU PRODUIT D'OXYDATION PAR L'IR

Une analyse par spectroscopie infrarouge à été faite pour le pétrole avant et après oxydation

Mise au point de la méthode :

L'absorption d'un rayonnement infra-rouge à 1710 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de la liaison $\text{C}=\text{O}$ d'un acide carboxylique. L'intensité de la bande observée est proportionnelle à la concentration en acide .

Après neutralisation et séchage de l'échantillon ,une analyse par I.R a été réalisé ;la figure (22) représente le spèctre I.R du brut HRS162 après oxydation dans les conditions citées dans le tableau (5-a) dans la region 300 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} on obsèrve une absorption en dessous de 3000 cm^{-1} correspondant à la vibration $\text{V}_{\text{C-H}}$ aliphatique, une absorption à 1600 cm^{-1} correspondant à la vibration $\text{V}_{\text{C}=\text{C}}$ aromatique .

Dans la région autour de 1710 cm^{-1} , on remarque une faible intensité du pic, ce qui correspond à une faible présence d' acide carboxylique.

VIII/ CONCLUSION :

L'oxydation du brut HRS162 a montré une faible augmentation de l'indice d'acide (environs une augmentation de 13%). Cette augmentation est considérée comme faible, si on sait que l'oxydation de certains pétroles permet une augmentation de l'indice d'acide à 300%.

Ce résultat était obtenu malgré la méconnaissance de la normalité de l'hypochlorite à cause de la délicatesse de la méthode de son dosage ,et l'impossibilité de la réaliser au niveau de notre laboratoire .

Ce résultat montre que dans des conditions d'oxydation favorable de température et agitation, ainsi qu'un bon oxydant on peut avoir es résultats meilleurs ,une augmentation de l'indice d'acide satisfaisante.

Ce travail peut être poursuivie par une neutralisation du produit d'oxydation obtenu pour fabriquer des matières tensio-actif de type anionique la mise en évidence des propriétés tensio-actif obtenu peut être réaliser pour la récupération du pétrole .

CONCLUSION

Notre travail s'inscrit dans le cadre des recherches qui ont pour objectif l'amélioration de la productivité des gisements par des méthodes chimiques,

La première partie de notre étude consiste à:

- Etudier la diminution de la tension superficielle du pétrole HRS162; et deux fractions pétrolières de densité permettant de border ce pétrole. Pour cela nous avons utilisé un tensioactif synthétique (DDBSNA) à différentes concentrations.

Les mesures de la tension superficielle ont été effectuées à des températures allant de 20 à 60° C, pour essayer d'approcher la température du gisement.

Nous avons pu déterminer à partir des courbes tracées, des équations qui nous permettent d'avoir pour une température donnée (par exemple celle du gisement), et pour une tension superficielle souhaitée pour un bon drainage et une bonne mouillabilité, la concentration nécessaire en tensio-actif.

Par exemple: à 60° C $\gamma = -0,92 C + 19,76$
avec C : la concentration volumique en tensio-actif

- Examiner l'écoulement du pétrole HRS162 dans les pores de la roche sédimentaire en assimilant ceux-ci à des capillaires de diamètre très petit.

Nous avons remarqué un meilleur balayage dans les capillaires avec des solutions du tensio-actif (DDBSNA) par rapport à une simple injection d'eau.

- Etudier la nature des émulsions préparées à partir du pétrole HRS162, et de solutions diluées de tensio-actif. Nous avons remarqué que:

- La stabilité augmente avec la concentration, et avec le temps d'agitation.

- La température provoque une destruction de l'émulsion.

Elle augmente avec la concentration en tensio-actif.

- Essayer de préparer des microémulsions de type III et IV. Ces types de microémulsions sont très souhaitées pour la récupération assistée du pétrole. Une composition de cette dernière qui donne une tension superficielle très basse a été déterminée:

	Eau	20%
	Huile	60%
Composition:	T.A	05 %
	Alcool	15 %

Dans la dernière partie on a tenté d'élaborer un tensio-actif de type acide carboxylique par oxydation du brut HRS162 par $\text{HClO}^- \text{Na}^+$

La caractérisation du produit d'oxydation a été faite par une analyse I.R, et par la mesure de l'indice d'acide.

ANNEXES

ANNEXE (01)

V (cm ³)	PI	5	10	15	20	25	30	35	40	45	PF
T (c°)	70	125	147	176	200	228	251	270	290	310	311+

Tableau (01) : Distillation ASTM du pétrole brut HRS 162

Constituants	% poids	poids (g)	% molaire	densité d15
c ₃	6.980	10.603	9.800	0.507
ic ₄	14.510	22.042	15.300	0.562
nc ₄	47.950	72.842	50.790	0.583
ic ₅	13.100	19.900	11.020	0.624
nc ₅	10.890	16.543	9.190	0.630
ic ₆	1.780	2.704	1.230	0.657
nc ₆	1.190	1.808	0.620	0.653
ic ₇	0.370	0.562	0.250	0.682
nc ₇	3.230	4.907	1.800	0.687
Total	100.000	151.910	100.000	0.585

Tableau (02) : Analyse des gaz du pétrole HRS 162

ANNEXE (02)

Principe de fonctionnement du tensiomètre:

Un anneau de platine de rayon de 1 à 2 cm, est fixé à une balance de torsion, et on mesure la force nécessaire pour séparer cet anneau de la surface et de l'interface. La tension superficielle agit sur toute la circonférence de cet anneau, et la nouvelle surface qui se forme possède deux cotés.

On remarque que, pour une certaine hauteur de l'anneau, les surfaces des ménisques intérieurs et extérieurs se toucheraient le long d'un cercle dont le diamètre serait égale au diamètre moyen de l'anneau.

Au moment de la rupture, le poids du liquide soulevé qui est la grandeur que l'on mesure serait égal au produit de la tension superficielle par deux fois la surface interne et la surface externe et le périmètre du cercle moyen.

Si m est la masse mesurée, on peut écrire :

$$P = m * g = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \gamma$$

d'ou $\gamma = m * g / (2 \cdot \pi \cdot d) = m * g / (4 \cdot \pi \cdot r)$

avec: γ : la tension superficielle

r : le rayon de l'anneau

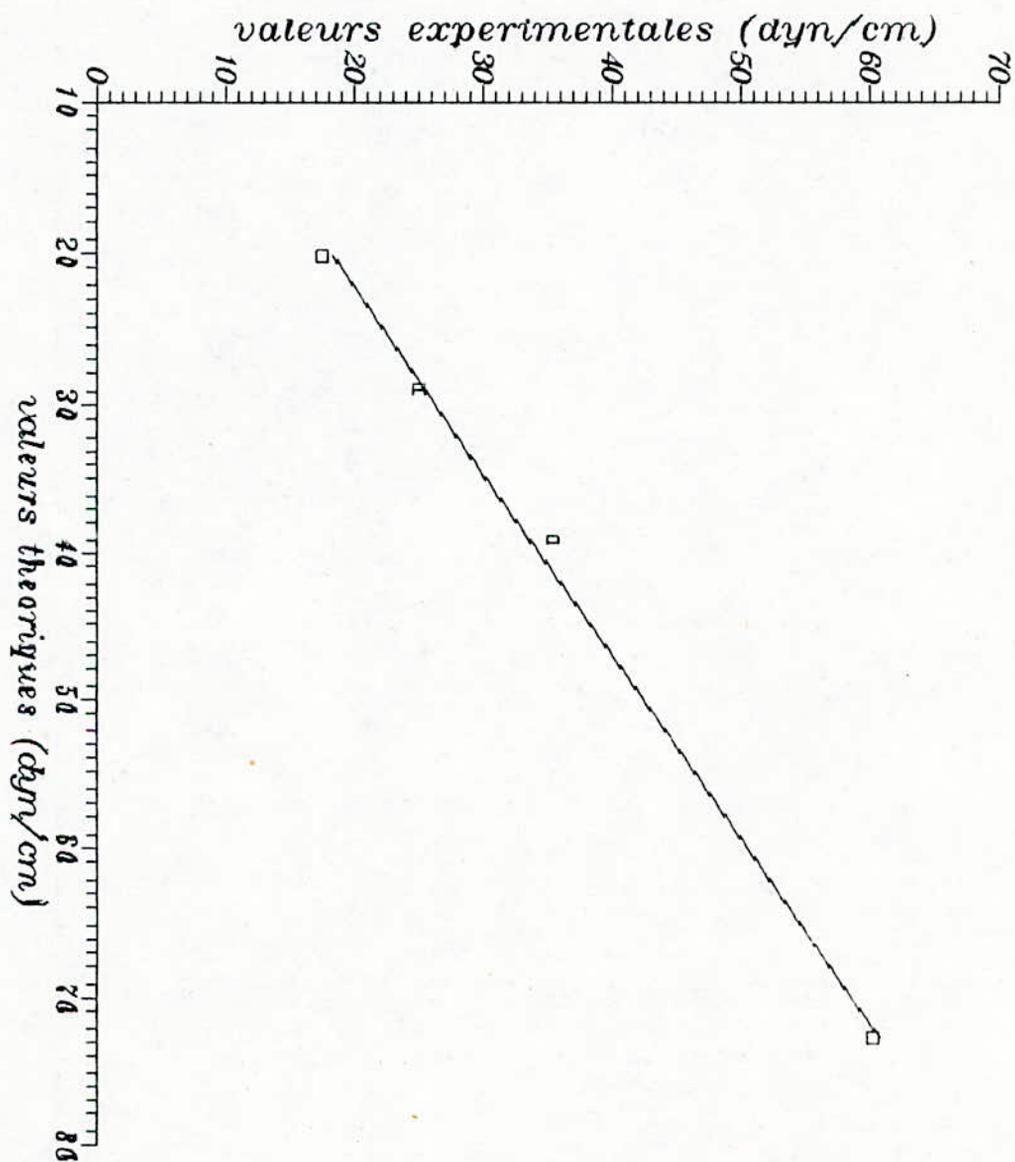
ANNEXE (03)

Etalonnage tensiomètre

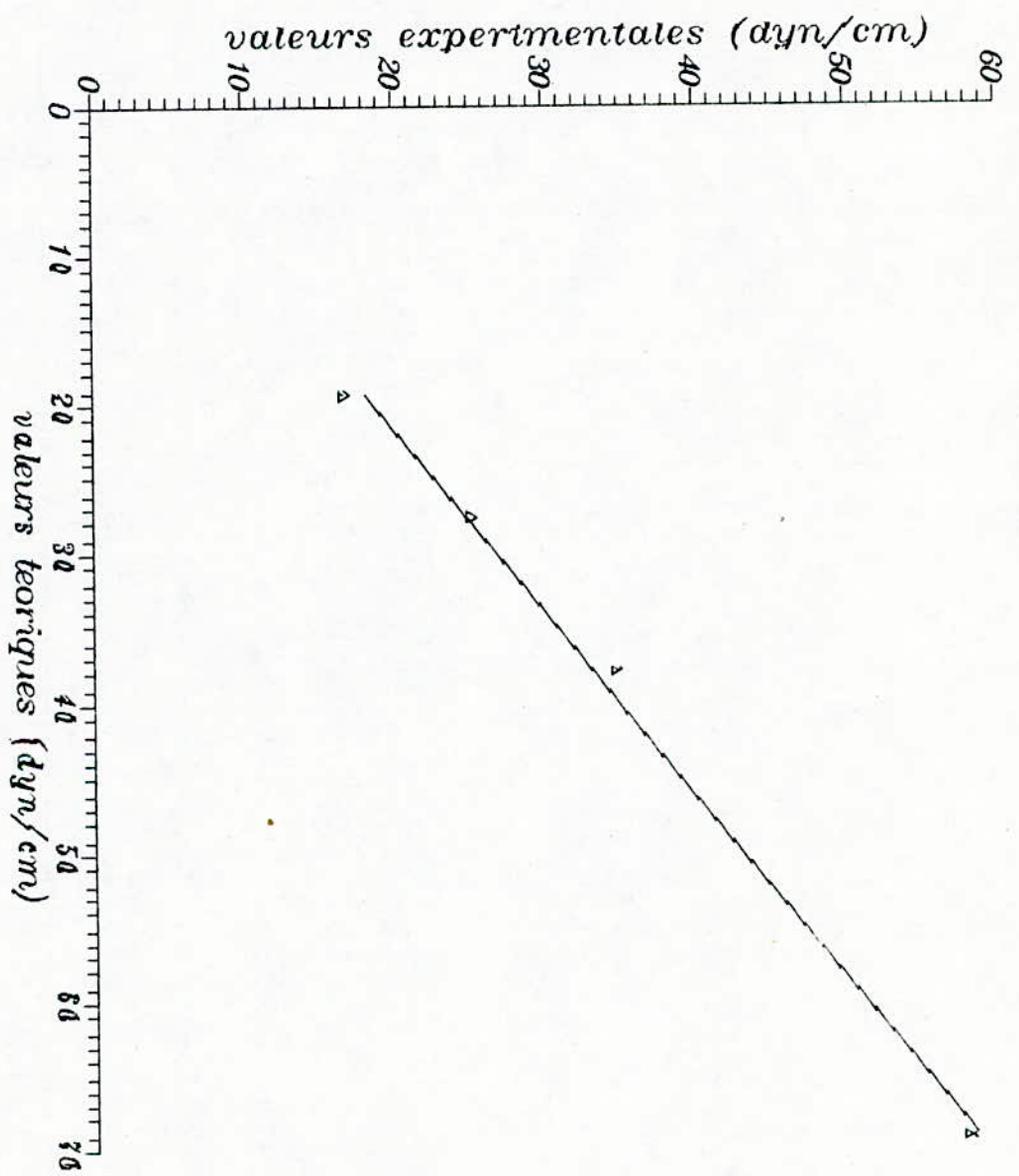
Température C°		Substances			
		Eau	Phénol	Benzène	Heptane
20	V _T	72.80	39.08	28.90	20.14
	V _M	60.20	35.40	25.00	17.50
30	V _T	69.32	37.91	27.50	19.42
	V _M	58.00	34.80	25.20	16.80
40	V _T	68.10	36.57	26.20	18.18
	V _M	53.20	34.60	23.80	16.10
50	V _T	67.18	35.38	25.10	17.18
	V _M	50.50	32.10	20.00	15.10
60	V _T	66.20	34.20	23.80	16.22
	V _M	44.00	30.20	18.00	13.50

V_T : valeurs théoriques

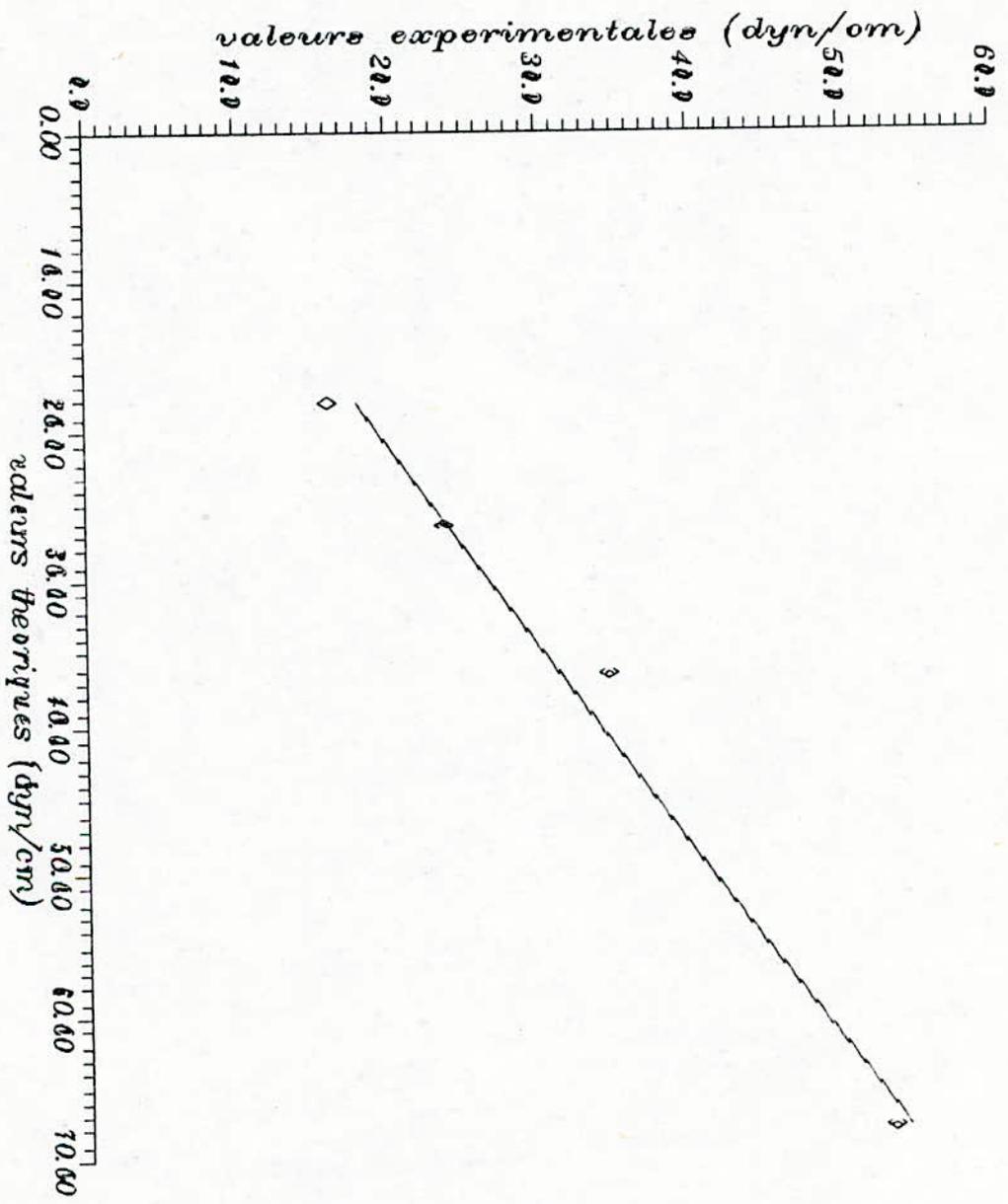
V_M : valeurs mesurées



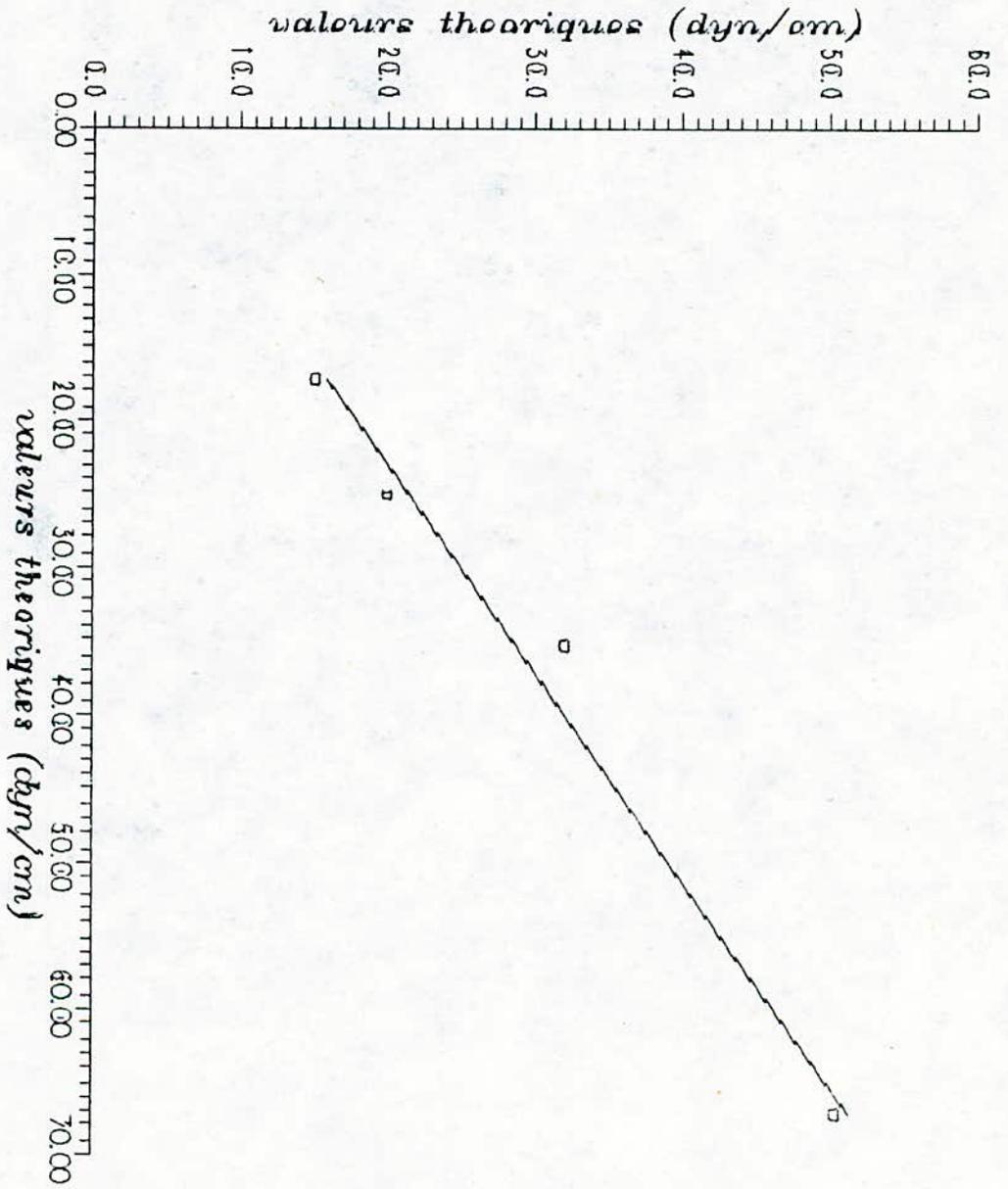
Courbe de détalonnage à 20 °C



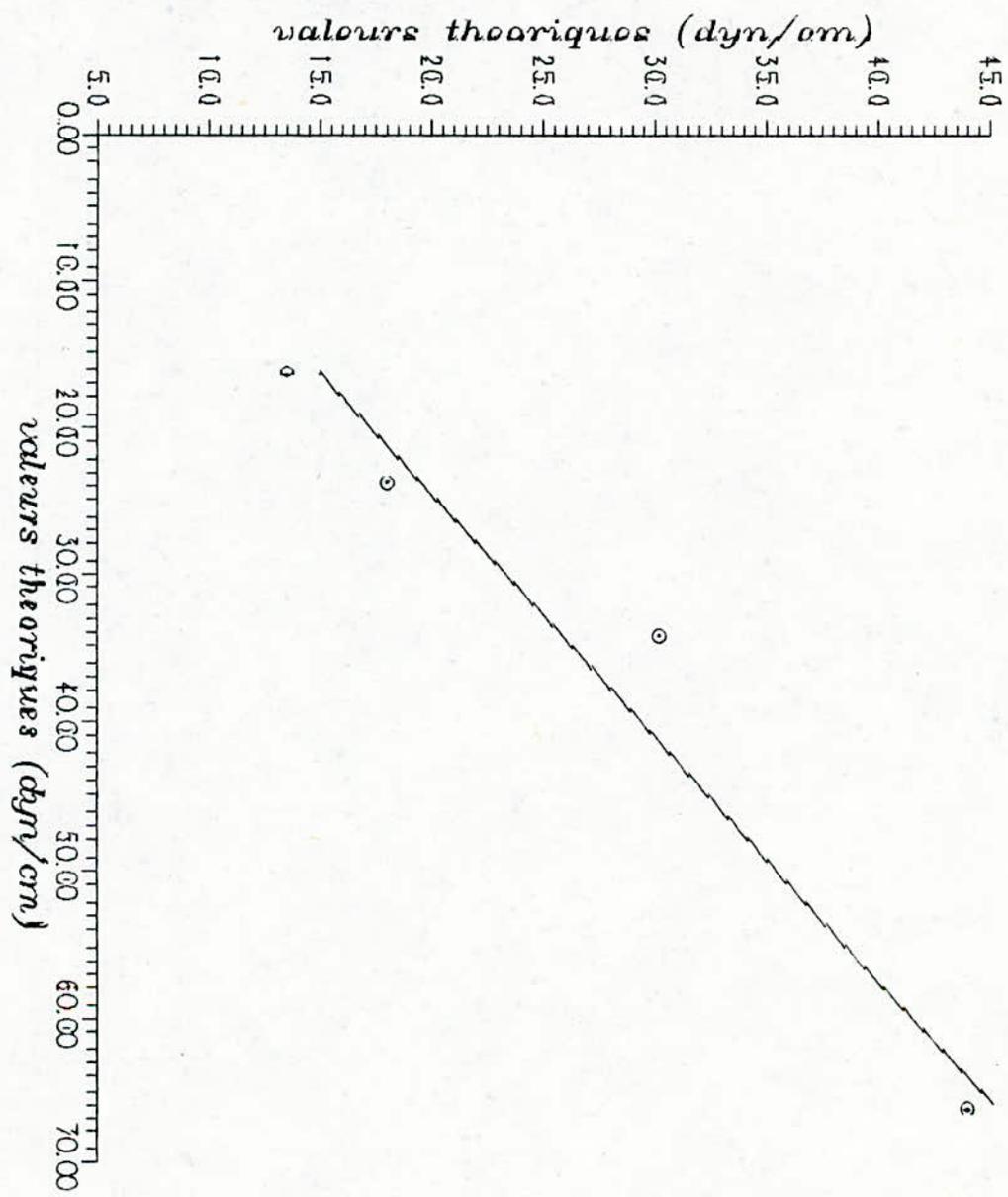
Courbe d'etalonnage a 30 °C



Courbe d'elancement a 40 °C



Courbe de talonnage a 50 °C



Courbe d'etalonnage a 60 °C

ANNEXE (04)

concentration %	Températures C°				
	20	30	40	50	60
0.00	23.0	22.5	21.3	20.5	19.9
0.50	22.9	21.7	21.2	20.4	18.9
1.00	22.1	21.4	20.4	20.2	17.4
1.50	21.4	20.7	20.1	19.3	17.1
2.00	20.4	19.6	19.5	17.4	16.8

Variation de la tension superficielle
du brut HRS 162 en fonction de la con-
centration du tensioactif, et de la
température.

ANNEXE (05)

Température d'ébullition C°	200	250	300	324
Volume recueilli (ml)	0	5	10	15

Tableau (01) : Distillation ASTM de la fraction lourde

Température d'ébullition C°	50	68	86	96	104	108	114	126
Volume recueilli (ml)	0	5	10	15	20	25	30	40
Température d'ébullition C°	140	158	204	224	234	248	260	
Volume recueilli (ml)	50	60	70	75	80	85	87	

Tableau (02) : Distillation ASTM de la fraction légère.

ANNEXE (06)

Concentration (%)	Température (C°)				
	20	30	40	50	60
0.00	22.1	21.7	20.3	19.4	18.1
0.50	21.0	19.3	18.4	17.7	17.1
1.00	20.1	19.0	18.3	17.0	16.4
1.50	19.1	18.4	17.3	16.4	15.9
2.00	18.0	17.1	16.4	16.7	15.1

Tableau (01) : Variation de la tension superficielle de la fraction légère en fonction de la concentration du tensioactif et de la température.

Concentration (%)	Température (C°)				
	20	30	40	50	60
0.00	30.0	27.4	26.0	25.6	23.2
0.50	29.2	25.5	25.2	25.0	22.0
1.00	26.0	25.0	24.0	23.0	21.0
1.50	25.4	24.2	23.4	21.2	20.4
2.00	23.0	22.4	22.0	21.0	19.5

Tableau (02) : Variation de la tension superficielle de la fraction lourde en fonction de la concentration du tensioactif et de la température.

ANNEXE (07)

Densité	Concentration (%)				
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
0.7503	17.9	17.5	16.1	15.3	14.1
0.8434	18.2	17.9	17.4	16.5	15.0
0.8750	29.9	24.9	20.4	19.5	18.7

Variation de la tension superficielle
de trois types de pétrole en fonction
de leur densité

ANNEXE (08)

Température (C°)	20	30	40	50	60
Temps (mn)	2.00	1.30	0.90	0.60	0.30

Variation du temps d'écoulement du
pétrole HRS 162 dans un capillaire
en fonction de la température.

ANNEXE (09)

Concentration (%)	0.4	0.8	1.2	2.0	2.4	3.2	3.9	4.0	4.4
Temps de stabilité (mn)	01.25	03.40	06.15	08.17	09.00	14.30	15.17	18.20	20.3
Concentration (%)	4.8	5.2	5.6	6.0	6.4	6.8	7.2	8.0	
Temps de stabilité (mn)	22.40	25.17	26.30	27.14	30.20	32.40	34.50	38.20	

Tableau (01) : Variation du temps de stabilité des émulsions en fonction de la concentration du tensioactif à température ambiante.

Concentration (%)	0.4	0.8	1.2	1.6	2.4	3.2	4.0
Température (C°)	28	31	33	29	34	38	40

Tableau (02) : Variation de la température de destruction de l'émulsion en fonction de la concentration du tensioactif.

ANNEXE (10)

R	Température (C°)				
	20	30	40	50	60
0.33	21.0	20.4	19.3	18.6	17.9
1.00	22.4	21.7	20.9	19.4	18.6
3.00	26.5	25.1	24.7	23.6	22.3

Tableau (01) : Variation de la tension superficielle de la micro-émulsion en fonction du rapport tensio/alcool, à différentes températures (WOR constant)

WOR	Température (C°)				
	20	30	40	50	60
0.33	17.6	16.3	15.8	14.7	14.4
1.00	20.0	19.4	18.9	18.2	16.6
3.00	24.8	22.9	21.2	19.7	18.2

Tableau (02) : Variation de la tension superficielle de la micro-émulsion, en fonction de la température et du rapport eau / huile (R constant)

ANNEXE (11)

Détermination du point d'aniline

Définition :

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produits à examiner sont complètement miscibles, la rupture de miscibilité se manifestent par l'apparition d'un trouble net.

Principe de la méthode :

Les volumes définis d'aniline et de produit à examiner sont placés dans un tube et mélangé mécaniquement .

Le mélange est généralement chauffé jusqu'à ce que les deux phases se résolvent en une seule, puis refroidi à une vitesse définie.

Le point d'aniline est la température à laquelle apparait un trouble net.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: DURAND "Kérogène" Technip Paris 1980
- [2]: BEHAR , VANDERBROOKE "Représentation chimique de la structure des kérogènes et des asphaltènes en fonction de leur origine et leur degré d'évolution"
Revue de IFP Vol 41 , n°02 1986
- [3]: TISSOT "Géochimie des et des asphaltènes"
Symposium International Lyon 25-27 Juin 1984
- [4]: PROSKOURIAKOV "Chimie du pétrole et du gaz naturel"
Ed Mir Moscou 1981
- [5]: YEN . American . Chem . Meet Reprint P 102 - 114
- [6]: BRIANT , HOTIE "Etude des asphaltènes dans les mélanges d'H C Taille des amas moléculaires"
Revue de l'IFP Vol 38 1983
- [7]: KOSTA , LEONTARITIS , MANSOORI "Asphaltene deposition : A survey of field experience and research approach"
Journal of Petroleum Science and engineering 1988
- [8]: HASKETT , TARTERA "A practical solution to the problem of asphaltene deposit - H.M field , Algeria"
S.P.E 1964
- [9]: ADDISON "Identification and treating of downhole organic deposits"
S.P.E 1989
- [10]: MOORE , CROWE , HENDRICKSON "Formation , effect and prevention of asphaltene sludges during stimulation treatments"
S.P.E 1965
- [11]: WUITHIER "Le pétrole : Raffinage et génie chimique"
T1 Ed Technip Paris 1972
- [12]: HENRIEN , PICARD "Analyse des pétroles bruts"
IFP Vol 19 , n° 14 1966
- [13]: AFNOR "Méthodes d'essais des produits pétroliers"
BNPE Paris 1975
- [14]: CHITOUR "Corrélations sur les pétroles brutes et les fractions pétrolières"
T 2 OPU Alger 1983
- [15]: DERMOUNE "Contribution à la détermination des propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières par des méthodes numériques"
PFE , génie chimique ENP 1985
- [16]: "Exploitation des gisements de pétrole"

- [17]: LATIL IFP Ed Technip Paris 1974
" Récupération assistée "
- [18]: LAMBALLERIE IFP Ed Technip Paris 1975
" La récupération améliorée du pétrole"
La recherche n°119 Fev 1981
- [19]: BRIANT " La récupération du pétrole en moyen de tensio-actifs "
Sciences et techniques n° 41 Avr 1977
- [20]: CHITOUR " Physico-chimie des surfaces" T1, T2
OPU Alger 1992
- [21]: CHITOUR " Chimie des surfaces . Introduction à la catalyse "
2° Ed OPU Alger 1981
- [22]: Grand dictionnaire encyclopédique Larousse 10 Vol
Librairie Larousse Paris 1985
- [23]: BOUDJELLALI " Contribution à la détermination des propriétés
physiques et chimiques des fractions lourdes "
thèse de magister génie chimique , ENP 1991
- [24]: AFNOR " Méthodes d'essais normalisées des produits pétroliers"
BNPE Paris 1971
- [25]: KSIRET " distillation atmosphériques du pétrole brut de Hassi-
Messaoud .Evaluation des fractions pétrolières "
PFE , génie chimique ENP 1980
- [26]: KADI " Contribution à l'étude des fractions pétrolières par HPLC
et par IR "
PFE , génie chimique ENP 1977
- [27]: KITOUS " Contribution à l'étude des propriétés thermodynami-
ques des fractions pétrolières "
Thèse de magister, génie chimique , ENP 1985
- [28]: BROWNING " Méthodes spectroscopiques"
Ed Masson Paris 1974
- [29]: MOUSSAOUI " Contribution à la détermination des propriétés
physiques des fractions pétrolières"
Thèse de Magister , ENP 1985
- [30]: ZOUNOUNE " Séparation d'HC aromatiques par chromatogra-
phie haute performance. Application à des
fractions pétrolières ."
PFE , génie chimique , ENP 1980
- [31]: YAICI " Comparaison de courbes de distillation TBP expérimenta-
lement et par CPG "
PFE , génie chimique , ENP 1980
- [32]: GOUAL, SKANDER " Etude analytique d'un nouveau pétrole
Algerien HRS 162 "
PFE G. chimique , ENP 1993
- [33]: FLANDRIN , CHAPELLE " Le pétrole " Ed Technip Paris 1961
- [34]: ROSSION " Pétrole, des forages qui font mouche"

- [35]: NORMAND " Leçon sommaire sur l'industrie du raffinage du pétrole "
T1 Ed Technip Paris 1977
- [36]: Mc BAIN Trans-Fara Soc , 9,99 , 1913
- [37]: HARTLEY - In : Paraffin -chain salt , P . 45
Hermann et Cu , Paris 1936
- [38]: RODOWALD. G
Cité par Prince L. microémulsions Ed Prince N. York 1977
- [39]: SCHULMAN J .H , Mc ROBERT , trans farad
Soc , 62 , 165 , 1946
- [40]: SCHULMAN J.H , HOAR T.P nature , 152 , 102 1943
- [41]: OVERBECK TH . G, ALBERS W.J. colloid Soc 14,510 1959
- [42]: HARKINS j.Chem.Phys , 16 , 156 1948
- [43]: RUCKENSTEIN , E, chem , phys lett , 57 , 527 1978
- [44]: RUCKENSTEIN , E, Macro and microémulsion th ory and
- [45]: BOWCOTT , j.e , et SCHULMAN , j,h,z Electrochem , 59,283 1955
- [46]: WINSOR , P.A , "Solvent properties of amphiphilic compounds "
Butterworths , London 1954
- [47]: Salager , J.L , Morgan , J .E , SCHECHTER , R.S
Soc . Pet . Eng . J , 107 Avr 1979
- [48]: CHAN , SHAH , SPE Jan 1979
- [49]: ZIANE RANIA " Formulation et optimisation de microémulsion
dans les condition de gisement de Tinfouy .
Application en récupération du pétrole "
Thèse de magister Uni.Blida 1994
- [50]: PROSNITZ " The propeties of liquids and gases "
Ed M. G.H N.Y 1975
- [51]: CHRISTIAN VACHER " Oxydation de brut p trotier par
l'hypochlorit de sodium et caractérisation des
tensio-actifs obtenus . Application   la r cup -
ration du pétrole "
Thèse de docteur Ingénieur IFP 1982
- [52]: CHAKRABARTTY " Oxydation of coal by alkaline sodium hypo-
chlorite "
ACS Sim . Ser . Pub 1978
- [53]: F.R MAYO " Application of sodium hypochlorit oxydation to the
structur of coal "
Fuel , V 54 P. 273-5 1975