

Séparation membranaire

quantification d'un système « réel » : jusqu'à l'application coreflood

Le potentiel du montage expérimental développé, composé d'une zone de dilution, d'une puce de séparation membranaire liquide-liquide et d'un spectrophotomètre UV-visible, a été démontré précédemment avec un système modèle (Eau/SDBS/NaCl/Décane). Dans ce chapitre, le montage développé sera appliqué à un système représentatif des conditions industrielles (pétrole brut et formulation de tensioactifs industriels fournis par Solvay). Dans un premier temps, une émulsion sera créée entre une phase aqueuse contenant des tensioactifs dédiés à l'EOR et un pétrole Arabian light. Il est à noter que la salinité est choisie afin de conduire à une microémulsion de type Winsor I à l'équilibre. L'étude de la séparation des phases et la quantification en ligne des tensioactifs dans ces conditions permettent de tendre vers les conditions industrielles ; l'objectif étant de s'approcher de la complexité des effluents de corefloods, tout en conservant une injection homogène et maîtrisée en terme de tailles des gouttelettes d'huile et du ratio eau/huile entrant dans la puce de séparation. Enfin, le montage expérimental sera testé dans les conditions représentatives d'expérimentations coreflood, en étant directement connecté à la sortie d'une carotte de roche lors d'un tel essai.

5.1 Séparation d'une émulsion réalisée à l'aide d'un système conduisant à une microémulsion de type Winsor I à l'état d'équilibre

Le système réel représentatif que nous avons choisi est composé d'un pétrole brut Arabian Light légèrement asphalténique et de faible viscosité à 20°C (12 cP, *cf.* Tableau 2) et d'une formulation de deux tensioactifs industriels fournis par Solvay comprenant de l'IOS et de l'AGES. Le scan de salinité a permis de déterminer une salinité optimale à 70 g/L de NaCl à 40°C (*cf.* partie 2.4.1). Afin de se trouver dans des conditions de type Winsor I, les expériences menées ont été réalisées avec une salinité de 35 g/L de NaCl, correspondant à une dilution volumique par deux de la formulation optimale injectée pour la récupération du pétrole lors d'une expérience coreflood.

Avant de décrire les résultats obtenus pour l'utilisation du montage expérimental développé avec le système représentatif des conditions industrielles, il faut s'arrêter sur un

point important concernant le dosage des tensioactifs par spectroscopie UV-Visible. Plus précisément, il faut montrer l'impact du contact entre une phase aqueuse contenant du tensioactif et le pétrole brut sur l'analyse par UV-Visible.

En effet, rappelons que dans un système Winsor I à l'équilibre, on obtient une phase microémulsion du type huile dans eau en équilibre avec la phase huile en excès. La taille des gouttelettes d'huile dans l'eau est de 40 nm pour un système Winsor I à 35 g/L. Cette taille est obtenue par des mesures, en DLS, similaires à celles réalisées dans le chapitre 4 (partie 4.1.2). Or, certaines molécules du pétrole brut, notamment les composés aromatiques, absorbent dans la gamme de longueur d'onde correspondante à l'UV (200-400 nm), ce qui interfère avec le spectre d'absorbance du tensioactif. Cette interférence est montrée sur la Figure 130.

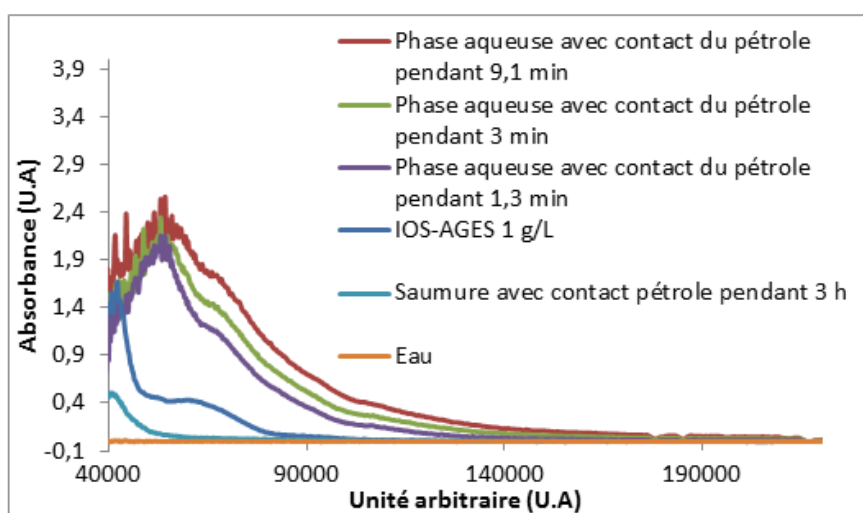


Figure 130 : Spectre UV-Visible : d'une phase aqueuse contenant 1 g/L de IOS-AGES et 35 g/L de NaCl qui n'a pas été en contact avec du pétrole (bleu foncé), des phases aqueuses contenant 1 g/L de IOS-AGES et 35 g/L de NaCl qui ont été en contact avec du pétrole pendant : 1,3 min (violet), 3 min (vert) et 9,1 min (rouge), d'une saumure à 35 g/L (NaCl) qui a été en contact avec du pétrole pendant 3 heures (bleu clair) et de l'eau (orange). Pour des raisons de confidentialité, une fonction aléatoire a été appliquée à l'axe des abscisses.

La Figure 130 met en évidence les différences entre les spectres UV-visible mesurés pour une solution aqueuse, contenant 1 g/L de mélange IOS-AGES et 35 g/L de NaCl, n'ayant pas été en contact avec du pétrole et d'autres solutions identiques mais ayant été mises en contact avec le pétrole pendant différentes durées. De plus, ces spectres diffèrent également de celui d'une saumure (sans tensioactif) ayant été en contact avec du pétrole

pendant 3 heures. Cette figure représente clairement l'augmentation de l'absorbance de la phase aqueuse sur la gamme de longueur d'onde (entre 48000 et 80000 u.a) lors du contact entre la phase aqueuse et la phase organique en présence du tensioactif. Or, le pic caractéristique du mélange IOS-AGES se situe vers 62000 u.a. Ainsi, le transfert des molécules issues du pétrole induit une surestimation de l'absorbance mesurée, et par suite, de la concentration en tensioactifs. De plus, cette erreur n'est pas systématique. En effet, la cinétique de transfert est visible au travers des courbes violette, verte et rouge : l'absorbance augmente avec le temps de contact. Le temps de contact et la surface d'échange ne sont pas maîtrisés au sein des coreflows. Ainsi, cette erreur systématique est difficilement corrigable. Ce résultat permet de démontrer la possibilité de prouver la présence des tensioactifs dans la phase aqueuse par la spectroscopie UV-Visible. En revanche, l'utilisation de cette spectroscopie pour la quantification des tensioactifs présents dans les systèmes utilisant des pétroles réels ne sera pas envisageable. L'intérêt de l'utilisation de la spectroscopie UV-Visible sera toutefois montré plus loin au cours de l'expérience coreflood.

Revenons maintenant à l'utilisation du montage expérimental avec le système représentatif des conditions industrielles. Le schéma du montage avec les conditions expérimentales utilisées est présenté sur la Figure 131.

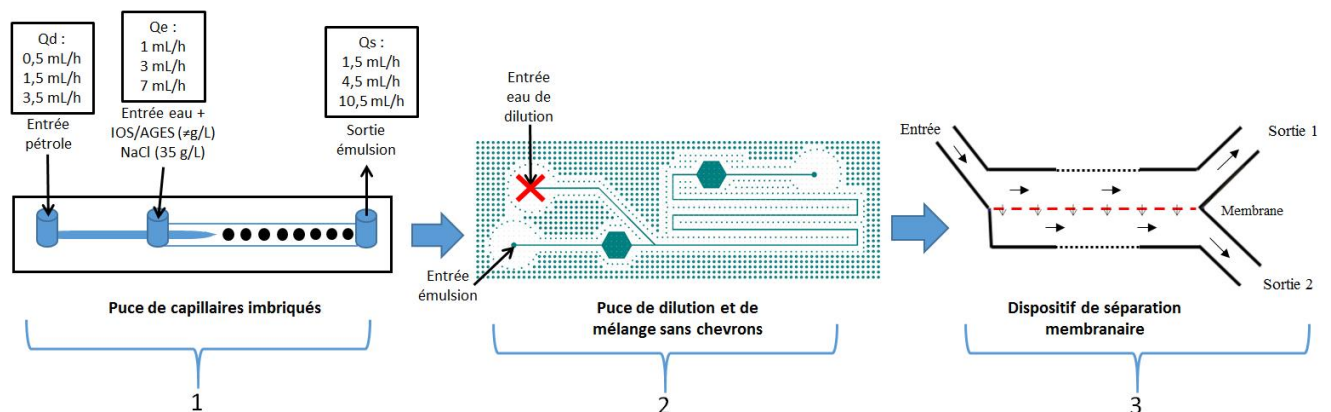


Figure 131 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce de capillaires imbriqués, la puce de dilution et de mélange (sans chevrons) et le dispositif de séparation membranaire ; les conditions expérimentales utilisées pour les écoulements sont indiquées

Ce montage comprend une puce microfluidique du type capillaires imbriqués qui permet de créer une émulsion directe du pétrole dans l'eau avec différentes concentrations de tensioactif industriel « IOS-AGES » (1 ; 2 et 4 g/L) et une salinité de 35 g/L de NaCl. Le

débit d'injection de la phase aqueuse est toujours le double de celui de la phase organique. Ensuite, les émulsions créées sont injectées dans une deuxième puce microfluidique, c'est la puce de dilution et de mélange mais sans chevron ni injection d'eau de dilution. Le choix de supprimer les chevrons et la dilution vient de la même raison que dans la partie 4.1.2. Par la suite, les émulsions sont injectées dans le dispositif de séparation qui permet de récupérer la phase aqueuse sans phase organique (comme démontré dans le chapitre 3). Les fluides récupérés en sortie 1 et sortie 2 ont été récoltés dans des flacons. Enfin, la concentration en tensioactifs IOS-AGES dans la sortie 2 est dosée par titration potentiométrique à la hyamine.

La Figure 132 montre les flacons contenant les fluides récupérés en sortie 1 et 2 en fonction du débit d'injection de l'émulsion pour une salinité de 35 g/L et différentes concentrations de tensioactifs.

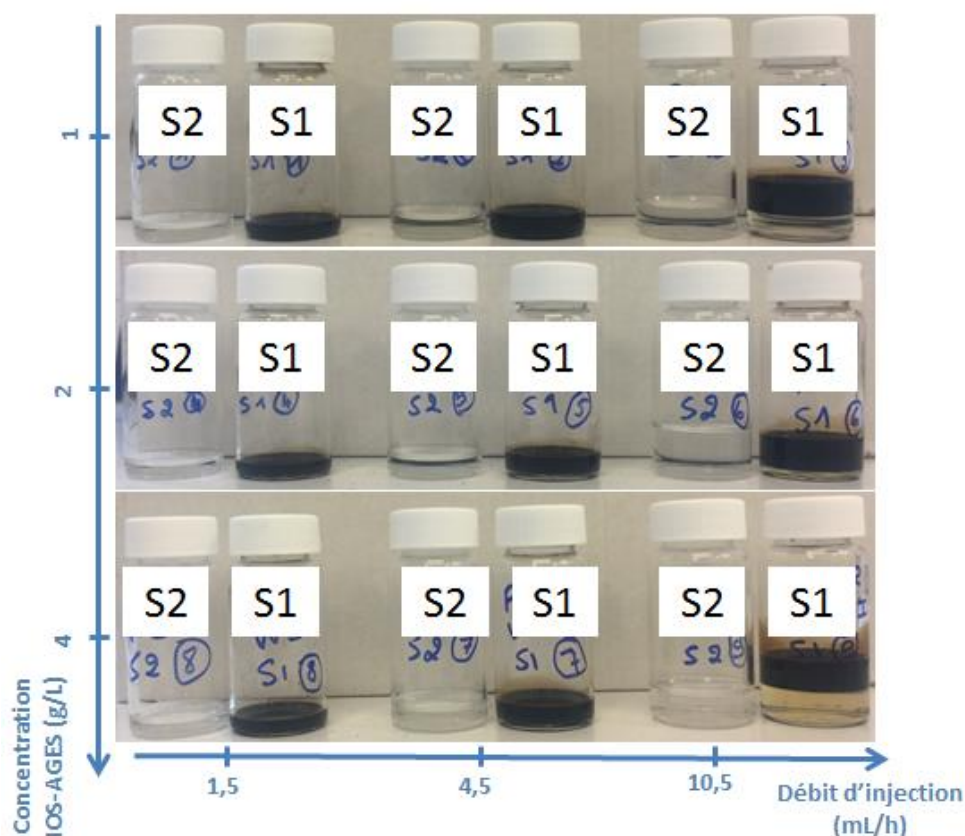


Figure 132 : Photographies des flacons des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et sortie 2 (S2) en fonction du débit d'injection de l'émulsion et de la concentration du mélange IOS-AGES pour une salinité en NaCl de 35 g/L (cas d'un système réel conduisant à une microémulsion du type Winsor I).

Sur la Figure 132 on peut constater que quel que soit le débit d'injection de l'émulsion, nous récupérons, en sortie 2, uniquement la phase aqueuse et qu'elle est transparente tandis qu'en sortie 1 nous récupérons deux phases : une transparente, la phase aqueuse et une de couleur noire, le pétrole. La sortie 1 ne contient pas d'émulsion. De plus, d'après la Figure 132 et la Figure 133 qui suit, nous pouvons analyser l'effet de l'augmentation de la concentration en tensioactifs (entre 1 et 4 g/L) et du débit d'injection sur la séparation et sur le pourcentage de récupération d'eau en sortie 2.

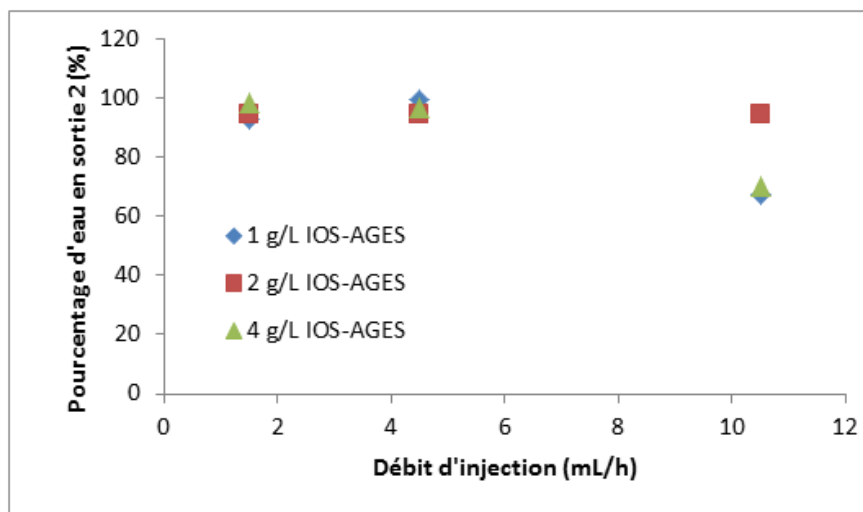


Figure 133 : Pourcentage d'eau récupéré en sortie 2, par rapport au volume d'eau initialement injecté, en fonction du débit d'injection de l'émulsion à différentes concentrations de tensioactifs (1 ; 2 et 4 g/L) et une salinité de 35 g/L de NaCl.

A 1,5 mL/h et 4,5 mL/h, il semble que les mêmes pourcentages d'eau ($96 \pm 2\%$) sont récupérés en sortie 2, par rapport au volume initialement injecté, quelle que soit la concentration du mélange IOS-AGES de la phase aqueuse. A 10,5 mL/h, le volume d'eau récupéré en sortie 2 semble varier de manière aléatoire en fonction de la concentration du mélange de tensioactifs. De plus, à 2 g/L de IOS-AGES, le débit d'injection n'a pas d'effet sur la séparation. Tandis qu'à 1 g/L et 4 g/L, aucun effet du débit n'apparaît pour les débits inférieurs à 4,5 mL/h tandis que pour le débit de 10,5 mL/h le pourcentage d'eau récupéré est inférieur à tous les autres cas. Ces résultats permettent de conclure qu'il n'y a pas de nécessité à nouveau d'ajouter une résistance en sortie 1 parce que la quantité d'eau récupérée en sortie 2 est suffisante pour permettre la quantification des tensioactifs par la suite.

Pour résumer, pour tous les débits d'injection compris entre 1,5 et 10,5 mL/h et pour ce système réel Eau/IOS-AGES/NaCl/Arabian light ayant une salinité conduisant à une microémulsion du type Winsor I (35 g/L), la séparation membranaire est satisfaisante pour répondre au besoin de cette application.

La teneur en tensioactifs dans la phase aqueuse séparée (en sortie 2) est, ensuite, déterminée par titration potentiométrique à la hyamine, pour l'ensemble des débits d'injection étudiés précédemment. Le Tableau 14 présente les concentrations en IOS-AGES mesurées par cette technique.

Tableau 14 : Concentrations en tensioactifs des phases aqueuses récupérées en sortie 2, mesurées par potentiométrie à la hyamine, en fonction du débit d'injection pour une salinité de 35 g/L.

Concentration NaCl (g/L)	Concentration IOS-AGES attendue (g/L)	Concentration IOS-AGES mesurée à 1,5 mL/h (g/L)	Concentration IOS-AGES mesurée à 4,5 mL/h (g/L)	Concentration IOS-AGES mesurée à 10,5 mL/h (g/L)
35	1	1,1±0,1	1,1±0,1	1,1±0,1
	2	2,1±0,2	2,1±0,2	2,1±0,2
	4	3,7±0,4	3,7±0,4	3,9±0,4

Les concentrations en tensioactifs dans les phases aqueuses récupérées en sortie 2 correspondent à celles attendues (aux incertitudes de mesure près) quel que soit le débit d'injection de l'émulsion. La qualité de la séparation est à nouveau visible ici par la justesse de la mesure effectuée. En effet, la présence éventuelle de gouttelettes d'huile aurait pu interférer lors du dosage et conduire à des erreurs importantes.

5.2 Application coreflood

Dans cette dernière partie, le montage expérimental a été connecté à la sortie d'une carotte de roche afin d'être évalué en conditions « réelles » d'expérimentations coreflood comme le montre la Figure 134.

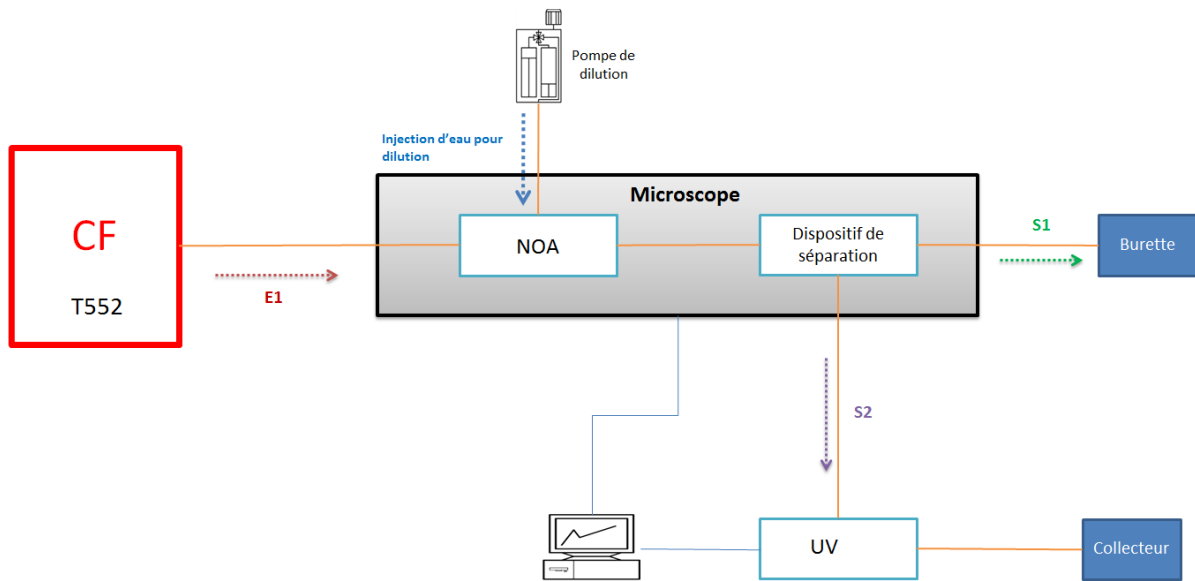


Figure 134 : Schéma du montage expérimental comprenant la partie coreflood (CF), la pompe d'injection d'eau de dilution, la puce de dilution et de mélange sans chevrons (en NOA), le dispositif de séparation membranaire, le spectromètre UV-Visible et le collecteur d'échantillons

Dans un premier temps, les conditions expérimentales de l'essai coreflood sont détaillées. Ensuite, les résultats obtenus du point de vue de la séparation des effluents et de la quantification des tensioactifs sont discutés.

5.2.1 Conditions expérimentales de l'expérimentation coreflood

Le schéma du montage coreflood utilisé est rappelé sur la Figure 135.

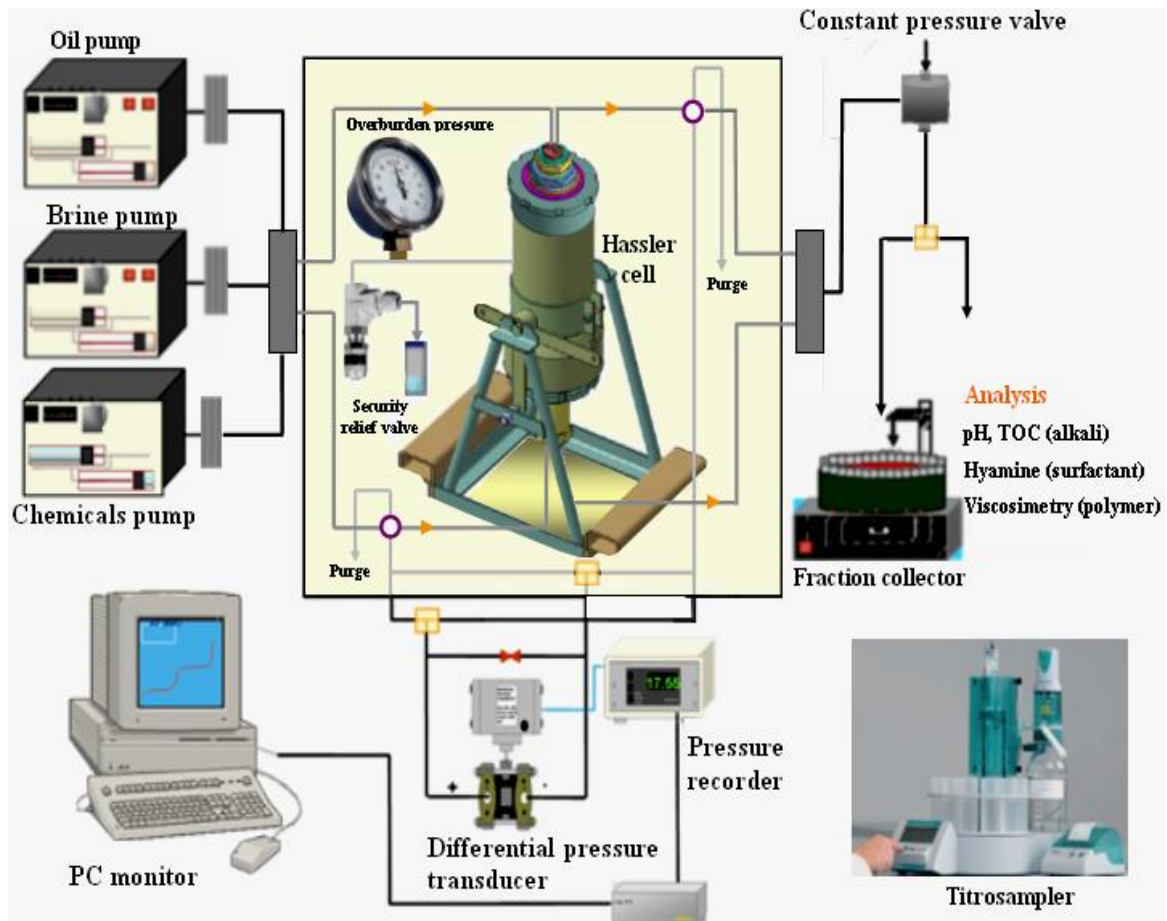


Figure 135 : Montage expérimental d'une expérimentation « Coreflood »

Pour cette expérience, une carotte de roche de type « Bentheimer », de longueur 38,9 mm et de diamètre 34,98 mm a été utilisée. La roche « Bentheimer » est une roche du type grès, composée majoritairement de silice (SiO_2) et contenant une faible teneur en argiles (< 5 %) ^{74,75}. Elle est très souvent utilisée comme roche représentative des réservoirs gréseux. Généralement, on observe une faible adsorption des tensioactifs anioniques avec la roche Bentheimer, puisque dans les roches gréseuses, ce sont les argiles qui sont principalement responsables de l'adsorption des espèces chargées négativement ¹⁷. Cette carotte a été fixée dans un porte échantillon sous une pression de 10 bar, lui-même inséré dans une enceinte thermostatée à une température de 40°C. Ensuite, une étape d'imbibition (de la saumure) forcée a été réalisée et a permis de déterminer le volume de pore de cette carotte qui est de 28,1 mL. Une fois le volume de pore déterminé, du pétrole brut « Arabian Light », filtré avec un filtre de taille de pores moyennes de 0,45 μm , a été injecté dans la roche jusqu'à saturation de la carotte. Ensuite, une injection d'eau a été effectuée pour mimer une étape de « waterflooding », et a permis de déterminer la saturation résiduelle en huile « Sor » qui est de

56 %_{volumique} (15,7 mL d'huile piégée). Finalement, la formulation aqueuse de tensioactifs a été injectée avec un débit de 5 mL/h pendant 52 heures (« main slug ») et ensuite une saumure a été injectée pendant 50 heures (« post flush ») au même débit. Ce protocole diffère légèrement du protocole classiquement utilisé pour ce type d'expérimentation, car l'étape de post-flush qui suit l'injection principale ne contient pas de polymères, afin de ne pas compliquer davantage la nature des effluents.

La formulation est une solution aqueuse composée d'eau, de NaCl à 70 g/L et d'un mélange 50/50 des tensioactifs IOS et AGES à 8 g/L (4 g/L IOS + 4 g/L AGES). La salinité choisie est la salinité optimale déterminée pour le système à 40°C afin d'avoir une formulation qui conduise à la création d'une microémulsion de type Winsor III dans la carotte et maximiser ainsi la récupération du pétrole piégé.

Les effluents de cette expérimentation coreflood en sortie de la carotte sont connectés directement dans la puce de dilution et de mélange à l'aide d'un tube en Teflon FEP, de diamètre externe 1/16'' et de 762 µm (0,03 pouce) de diamètre interne, et un raccord conique pour tube 1/16''. La dilution dans la puce est réalisée par l'injection d'eau distillée à un débit identique au débit d'injection de la formulation EOR (5 mL/h). Une pompe externe a été utilisée pour injecter l'eau distillée de dilution. Cette pompe dispose d'un capteur de pression permettant la mesure de perte de charge au niveau du contact entre l'eau de dilution et les effluents du coreflood. La sortie de la puce de dilution/mélange est connectée au dispositif de séparation membranaire. La sortie 2 du dispositif de séparation est reliée à la cellule de mesure du spectrophotomètre UV-Visible et ensuite à un échantillonneur dont la fréquence de collecte est d'un tube par heure. Les fluides récupérés en sortie 1 sont collectés dans des éprouvettes. Il faut noter qu'un régulateur de pression permet la diminution de la pression des effluents de l'expérimentation coreflood afin de les sortir à pression atmosphérique.

La Figure 136 et la Figure 137 présentent des photos, respectivement, du montage expérimental complet et des différentes parties de ce montage.



Figure 136 : Photographie du montage expérimental complet

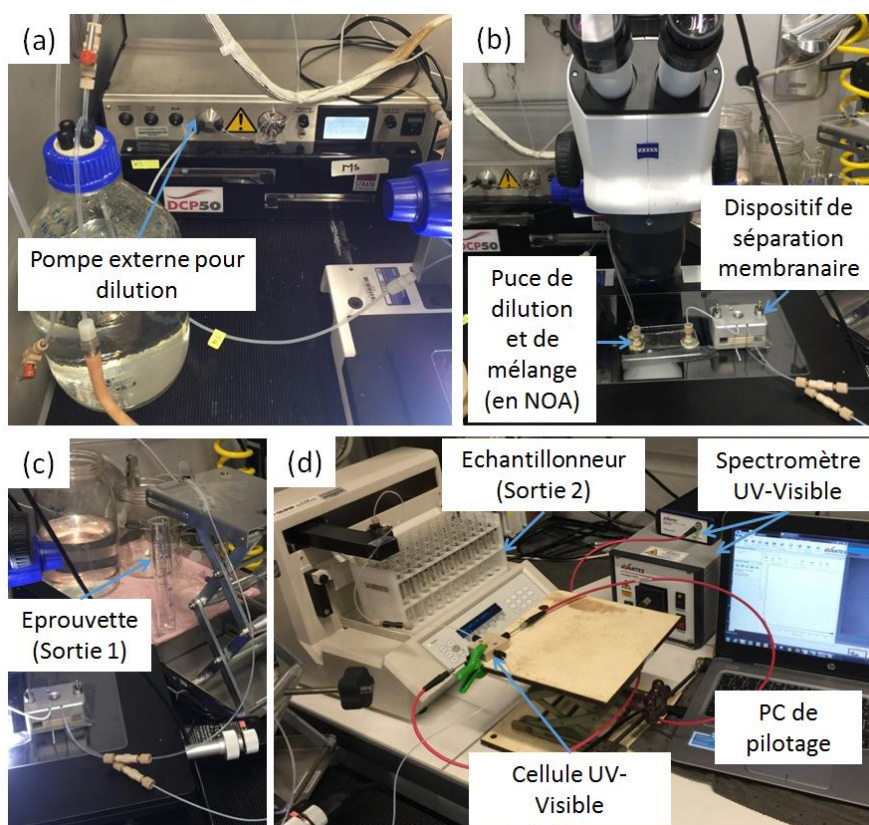


Figure 137 : Photographies des différentes parties du montage expérimental : (a) pompe permettant l'injection de l'eau distillée pour la dilution, (b) puce en NOA de dilution et de mélange sans chevrons reliée au dispositif de séparation membranaire, (c) dispositif de séparation membranaire avec la sortie 1 reliée à l'éprouvette de récupération et (d) sortie 2 reliée à la cellule du spectrophotomètre UV-Visible et ensuite à l'échantillonneur

5.2.2 Résultats de la séparation des effluents coreflood et de la quantification des tensioactifs

Les performances de séparation et les résultats de quantification des tensioactifs au cours des 102 heures d'expériences sont étudiés dans cette partie.

Avant de rentrer dans les détails des résultats, il faut noter deux points :

- La première sortie d'huile de la carotte s'est produite après neuf heures d'injection de la formulation et les dernières gouttelettes d'huile récupérées ont eu lieu après 95 heures d'expérience.
- Une fuite s'est produite dans le système microfluidique à la 10^{ème} heure, pendant la nuit, et a été colmatée à la 21^{ème} heure. C'est pour cela que, dans la suite de cette partie, il manquera les informations sur l'expérience entre ces deux temps. La fuite s'est produite au niveau du mélangeur après la zone de dilution du côté le plus proche de l'extrémité de la puce (Figure 138). Elle est due à l'augmentation de la perte de charge dans la puce au moment du passage du pétrole. Plus précisément, la perte de charge dans la puce augmente de 1-1,5 bar pendant le passage de l'eau et à 8-9 bar pendant le passage d'huile. Cette augmentation de perte de charge décroche la NOA du verre et une fuite se crée. A la suite de cette fuite, la puce a été remplacée mais la nouvelle puce a tenu uniquement pendant 30 minutes avant de fuir à nouveau. Après cela, la puce en NOA a été remplacée par un simple raccord en T permettant d'avoir deux entrées (une pour les effluents du coreflood et l'autre pour l'eau de dilution) et une sortie. Ce changement de configuration a été obligatoire parce que l'expérience coreflood ne peut pas être arrêtée et nous n'avions évidemment pas le temps de fabriquer de nouvelles puces de dilution et de mélange en NOA. Mais il faut noter que l'utilisation de la NOA avait pour objectif l'obtention d'un prototype de puce microfluidique permettant la dilution, le mélange et l'observation des fluides. Une fois le prototype validé, une puce en verre pourrait être fabriquée afin de résister à des pressions beaucoup plus élevées.

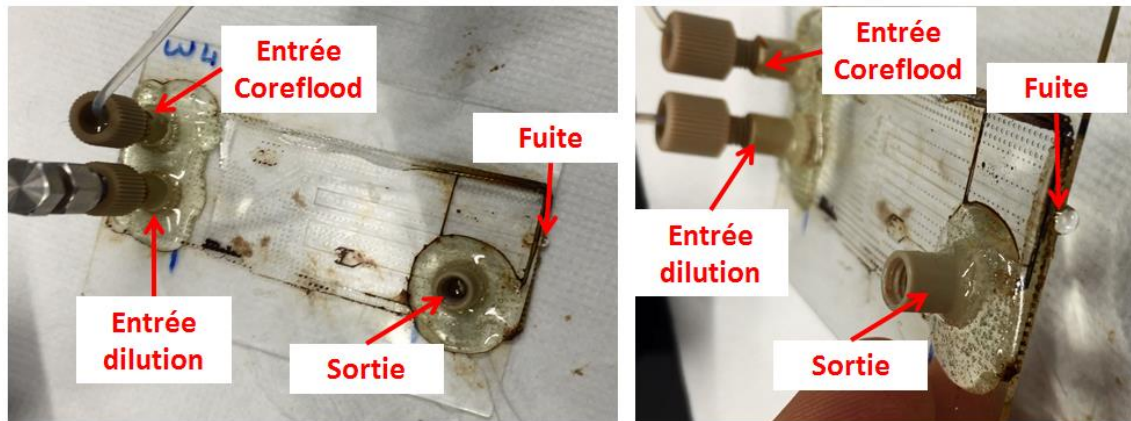


Figure 138 : Photographies montrant la fuite de la puce de dilution et de mélange : vue du haut (à gauche) et vue du côté (à droite)

L'huile produite était sous forme de petits bancs d'huile bien définis (« slugs ») qui s'enchaînent les uns après les autres durant l'expérience. La Figure 139 montre une photographie de deux slugs d'huile dans le tube de sortie de l'expérimentation coreflood qui est relié à l'entrée de la puce de dilution et de mélange.

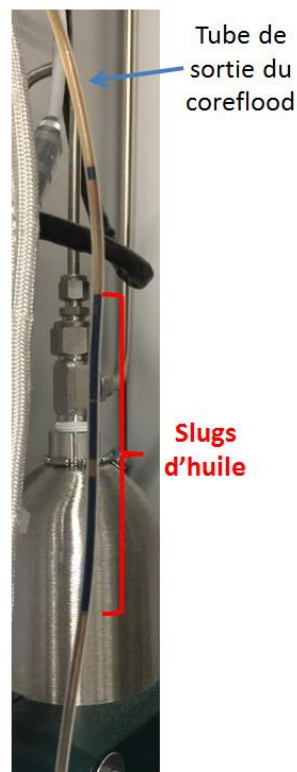


Figure 139 : Photographie d'un slug d'huile à la sortie de l'expérimentation coreflood.

Les effluents de l'expérimentation coreflood s'écoulent dans la puce de dilution et de mélange (Figure 140.a et b). Puis les fluides mélangés et dilués sont séparés en continu à l'aide du dispositif Dolomite (Figure 140.c).

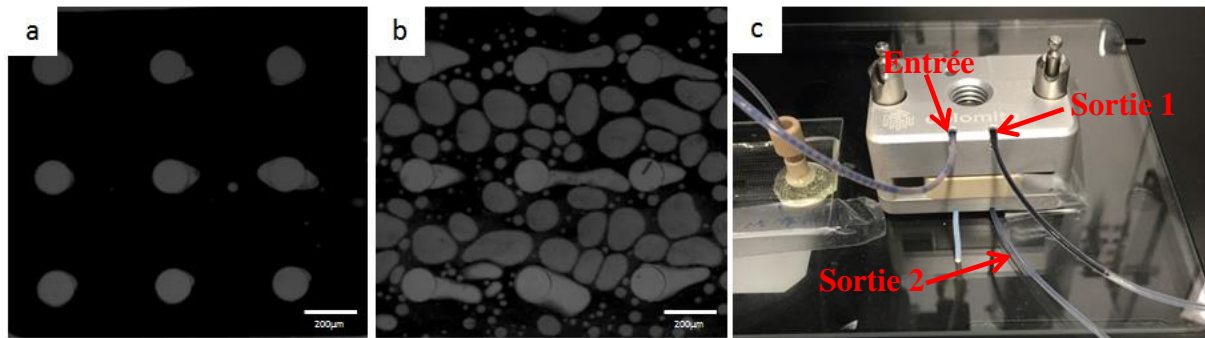


Figure 140 : (a) Photographie, en microscopie optique, d'un slug d'huile dans la première chambre d'observation (contenant 9 plots de stabilisation) avant la dilution, (b) photographie, en microscopie optique, du même slug d'huile dans la deuxième chambre d'observation après la dilution, (c) photographie du dispositif de séparation membranaire en cours d'expérience.

La Figure 140.a illustre un slug d'huile dans la première chambre d'observation avant l'étape de dilution et la Figure 140.b présente ce même slug après dilution dans la deuxième chambre d'observation. Ces deux figures mettent bien en évidence l'effet de la dilution. La Figure 140.c montre qualitativement l'efficacité du dispositif de séparation. Ce dispositif alimenté continûment par une dispersion d'eau et de pétrole, permet de ne pas avoir de pétrole dans la sortie 2 (phase transparente).

a Séparation des deux phases des effluents de coreflood

Nous nous intéressons en premier lieu aux performances de séparation du dispositif Dolomite. La Figure 141 donne une vue d'ensemble des tubes contenant les fluides récupérés en sortie 2 en fonction du temps de l'expérience.

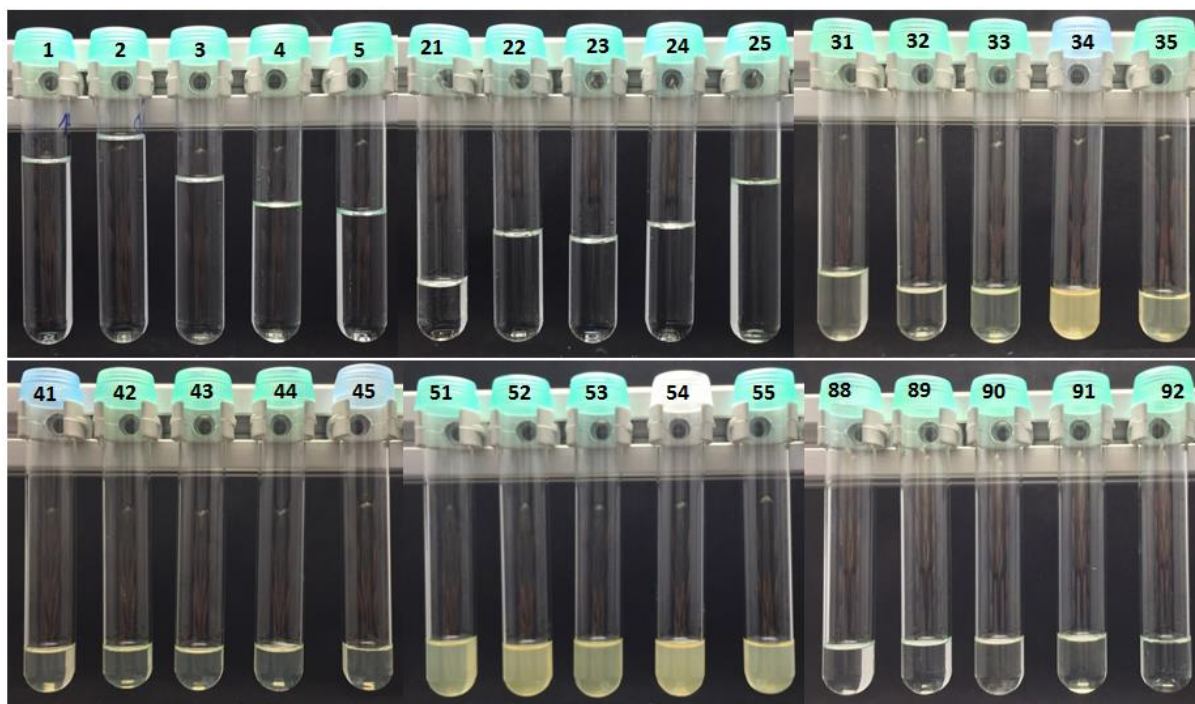


Figure 141 : Photographies de certains tubes contenant la phase aqueuse collectée en sortie 2 au cours du temps. Les numéros figurant sur les bouchons des tubes indiquent l'heure de récupération de la phase aqueuse.

Dans cette figure il apparaît que, pendant tout le temps de l'expérience, une seule phase a été récupérée en sortie 2. Cette phase est la phase aqueuse contenant les tensioactifs dont la quantification sera réalisée par la suite. En effet, aucune phase d'huile libre (de couleur noire) n'a été aperçue, ni aucune séparation de phase, dans les tubes de la sortie 2, même un mois après la fin de l'expérience. Le second point à noter est l'évolution de la couleur de cette phase au cours de l'essai. Les échantillons sont transparents pendant les 31 premières heures, ensuite les effluents commencent à prendre une couleur jaunâtre de plus en plus foncée et à partir de la 88^{ème} heure ils redeviennent progressivement transparents. Ce changement de couleur pourrait être lié à la création d'une émulsion d'huile dans l'eau ayant des gouttelettes très fines pouvant passer à travers les pores de la membrane de séparation. La présence de ces gouttelettes, stabilisées dans l'eau en présence du tensioactif, pourrait expliquer l'absence de séparation de phase, même après un mois.

Le troisième point à noter, d'après la Figure 141 et la Figure 142, est que la quantité d'eau récupérée en sortie 2 diminue au cours du temps.

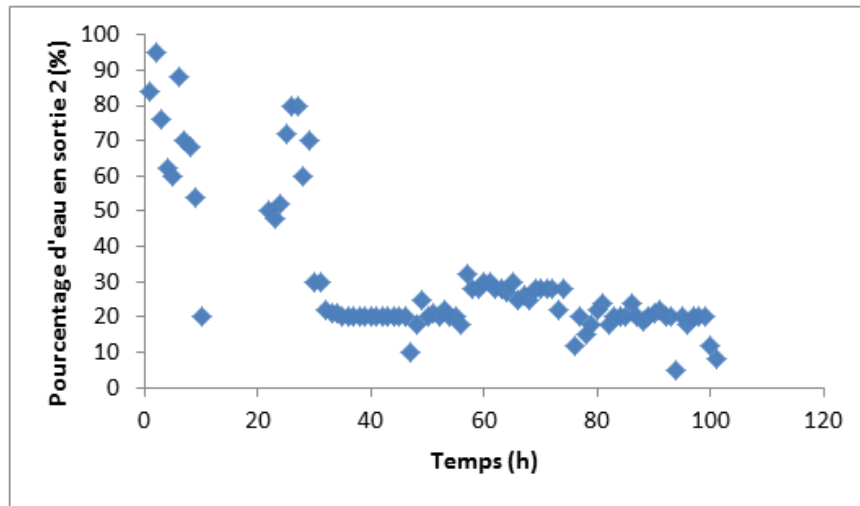


Figure 142 : Evolution du pourcentage d'eau récupérée en sortie 2 en fonction du temps de l'expérience

La Figure 142 montre que le pourcentage d'eau récupérée en sortie 2 est toujours supérieur à 50 % pendant les 30 premières heures et ensuite ce pourcentage diminue pour se stabiliser entre 20 à 30 % pendant tout le reste de l'expérience. Ce pourcentage a été estimé par la mesure de la hauteur de la phase aqueuse présente dans les tubes de la Figure 141 et le temps de collection de l'échantillon (60 minutes par tube). Ces résultats montrent que la membrane sépare moins de phase aqueuse après le contact avec le pétrole, et qu'ainsi le volume récupéré en sortie 2 diminue. La fluctuation du débit est reliée au fait que les pressions en sortie des tubes connectés aux sorties 1 et 2 ne sont pas identiques et peuvent varier selon la position des tubes de sorties (*cf.* partie 3.4.1).

Les éprouvettes contenant les fluides récupérés en sortie 1 au cours du temps figurent quant à elles sur la Figure 143.

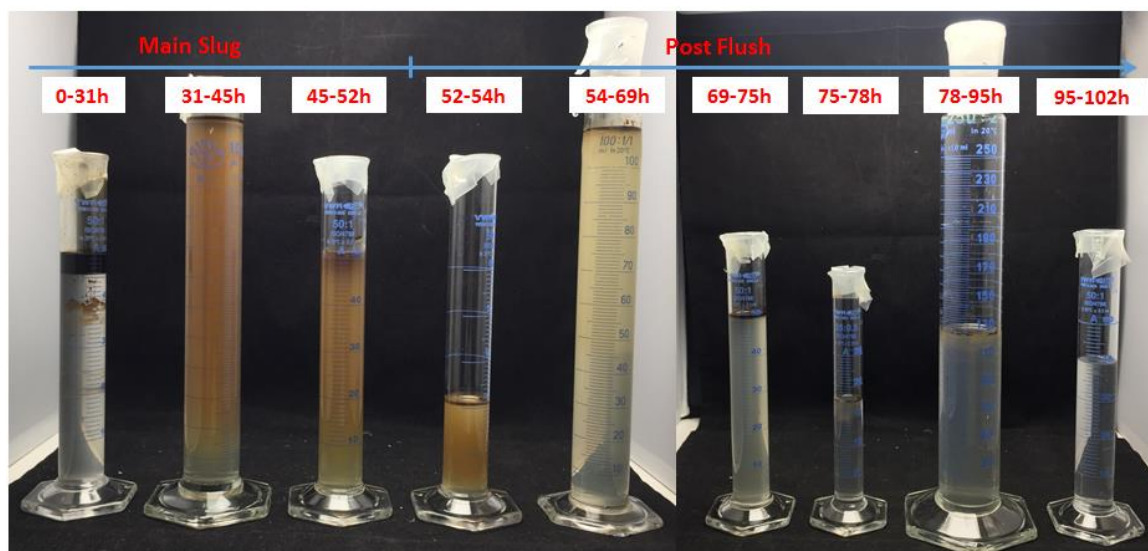


Figure 143 : Photographie des éprouvettes remplies par les fluides récupérés en sortie 1 en fonction du temps de l'expérience.

Cette figure montre que deux phases sont récupérées en sortie 1 à l'exception de la dernière éprouvette (entre 95 h et 102 h). Ces deux phases sont d'une part l'huile qui était piégée dans la carotte et qui a été récupérée par l'injection de la formulation, et d'autre part la phase aqueuse contenant des tensioactifs. De même, la phase aqueuse récupérée change de couleur en fonction du temps. Nous pouvons remarquer que la couleur des fluides récupérés en sortie 2 est beaucoup plus claire que celle des fluides récupérés en sortie 1. Par conséquent, la séparation a été efficace, permettant d'obtenir une phase aqueuse beaucoup plus « propre » en sortie 2 grâce à l'utilisation du dispositif membranaire Dolomite®.

Les volumes d'eau et d'huile récupérés dans chacune des éprouvettes sont résumés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Volumes d'eau et d'huile récupérés dans les éprouvettes en sortie 1 du dispositif de séparation membranaire

# éprouvette / temps (h)	Volume eau (mL)	Volume huile (mL)
1 / 0 - 31	46	4,5
2 / 31 - 45	124	3
3 / 45 - 52	52	≈ quelques μL
4 / 52 - 54	21	≈ quelques μL
5 / 54 - 69	113	1 mL
6 / 69 - 75	50	1 mL
7 / 75 - 78	17,5	≈ quelques μL
8 / 78 - 95	127	≈ quelques μL
9 / 95 - 102	40	-
Total	590,5	≈ 10 mL

L'addition grossière des volumes d'huile mesurés dans chacune des éprouvettes donne une valeur d'environ 10 mL d'huile. Cette première estimation a été complétée par une mesure plus fine en résonance magnétique nucléaire (RMN) sur la roche en fin d'expérience. Aucune quantité d'huile supérieure à la limite de quantification de l'appareil (0,5 mL) n'a été mesurée. Cela permet de déduire que toute la quantité d'huile piégée initialement (15,7 mL) a été récupérée et que le volume d'huile perdu pendant la fuite est presque de 5,7 mL. Le volume d'eau récupérée durant toute l'expérience est de 874 mL, ce qui fait 85 % du volume d'eau initialement injecté.

b Quantification des tensioactifs

Après avoir présenté les résultats de la séparation des effluents dilués de coreflood, nous nous intéressons maintenant à la quantification des tensioactifs présents dans ces effluents durant tout le temps de l'expérience.

Comme expliqué dans la partie 5.1, la quantification des tensioactifs par la spectroscopie UV-Visible n'est pas possible à cause de la présence de molécules aromatiques issues du pétrole et qui absorbent en UV. La Figure 144 montre les spectres UV-Visible de la formulation ayant ou non été en contact avec du pétrole.

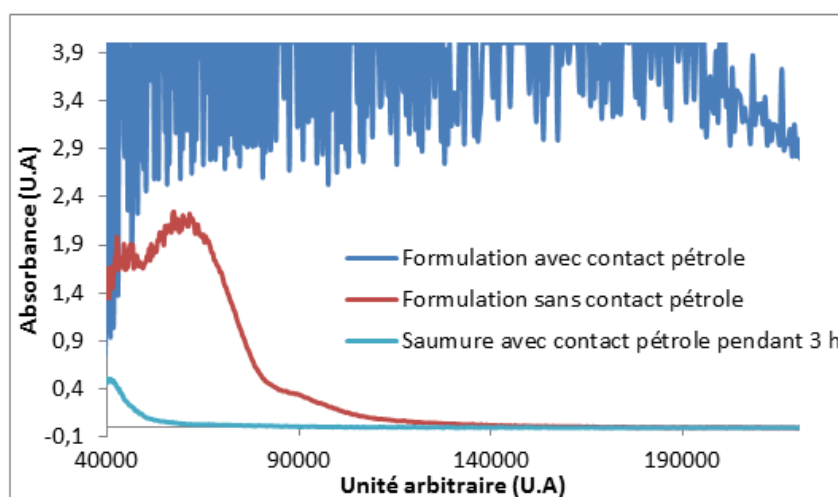


Figure 144 : Spectres UV-Visible : de la formulation (contenant 8 g/L de IOS-AGES et 35 g/L de NaCl) qui n'a pas été en contact avec du pétrole (rouge), de la formulation (contenant 8 g/L de IOS-AGES et 35 g/L de NaCl) qui a été en contact avec du pétrole (bleu foncé) et d'une saumure à 35 g/L (NaCl) qui a été en contact avec du pétrole pendant 3 heures (bleu clair). Pour des raisons de confidentialité, une fonction aléatoire a été appliquée à l'axe des abscisses.

D'après cette figure, il apparaît que le signal UV-Visible de la formulation sature très vite, après un contact avec le pétrole, et qu'il n'est pas exploitable pour quantifier les tensioactifs dans la phase aqueuse. Mais, cette saturation n'est observée qu'en présence des tensioactifs. Plus précisément, une saumure après un contact avec du pétrole pendant 3h ne présente aucune augmentation de l'absorbance dans la zone d'absorbance des tensioactifs. Cela nous permet de conclure que la quantification des tensioactifs est impossible par la spectroscopie UV-Visible mais que la détection de la présence des tensioactifs dans la phase aqueuse issue d'une expérimentation coreflood est possible. Par conséquent, le dosage des tensioactifs a été fait, a posteriori, par deux méthodes différentes : le dosage par potentiométrie à la hyamine et le dosage par HPLC. La Figure 145 présente l'évolution de la concentration en tensioactifs en fonction du nombre de volumes de pore injectés V_p .

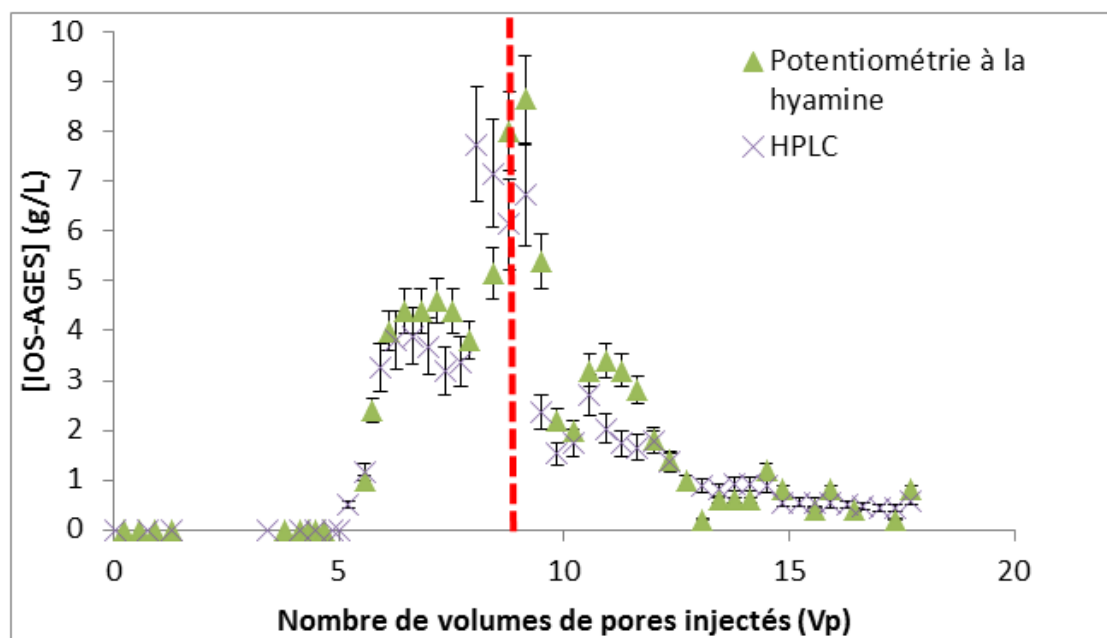


Figure 145 : Evolution de la concentration du mélange IOS-AGES dans la sortie 2 mesurée à l'aide de la potentiométrie à la hyamine (triangles verts) et de l'HPLC (croix violettes) en fonction du nombre de volumes de pores injectés (V_p). La droite rouge pointillée montre la transition entre l'injection du « Main Slug » et du « Post-Flush »

D'après la Figure 145, les concentrations^f de tensioactifs mesurées par les deux méthodes de dosage suivent un profil très proche avec un écart en moyenne autour de 0,65 g/L. La concentration des tensioactifs est inférieure à la limite de détection entre 0 et 4 V_p ,

^f Le facteur de dilution (2) est pris en compte dans la quantification des tensioactifs. Ainsi, les valeurs données dans ce paragraphe sont les concentrations de tensioactifs présentes dans l'effluent avant dilution.

cette concentration commence à augmenter faiblement entre 4 et 5 Vp et ensuite elle augmente fortement pour arriver à 4 g/L à 6,2 Vp. Cette concentration se stabilise et atteint un plateau à 4 g/L entre 6,2 et 7,7 Vp, pour ré-augmenter de nouveau jusqu'à 8 g/L (concentration injectée) ou elle atteint un nouveau plateau entre 7,7 et 9,1 Vp (Cette valeur correspond à la transition entre le Main slug et le Post-flush). Enfin, cette concentration diminue à partir de 9,5 Vp pour atteindre 0,54 g/L à 17,7 Vp. Ce résultat correspond au comportement habituel obtenu pour la sortie des tensioactifs dans les expérimentations corefloods similaires. En début d'expérimentation, les tensioactifs injectés s'adsorbent sur la roche, et la concentration est nulle en sortie. Ensuite, la percée des tensioactifs apparaît avec le début de la sortie du pétrole et la concentration des tensioactifs commence à augmenter. Cette augmentation de la concentration se poursuit jusqu'à atteindre un plateau à la valeur de la concentration de la formulation injectée (8 g/L). Finalement, cette concentration diminue progressivement avec l'injection de la saumure (« Post-Flush ») jusqu'à ce que tout le tensioactif soit éliminé. Ces résultats de dosage par deux méthodes complètement différentes montrent clairement que la séparation par le dispositif de filtration membranaire a été particulièrement efficace, permettant une analyse facilitée et pertinente des tensioactifs dans la phase aqueuse séparée.

Notons que dans la procédure classique, l'analyse HPLC nécessite une séparation manuelle de la phase huile qui peut être fastidieuse. Malgré cette limitation, il a tout de même été testé une analyse de la phase aqueuse de la sortie 1. Il a donc fallu comme expliqué précédemment recourir à une séparation manuelle de l'eau et de l'huile pour la préparation de l'analyse HPLC, afin de ne pas encrasser la colonne de chromatographie. La Figure 146 présente une comparaison des concentrations des tensioactifs IOS-AGES mesurées par HPLC dans les phases aqueuses des deux sorties 1 et 2.

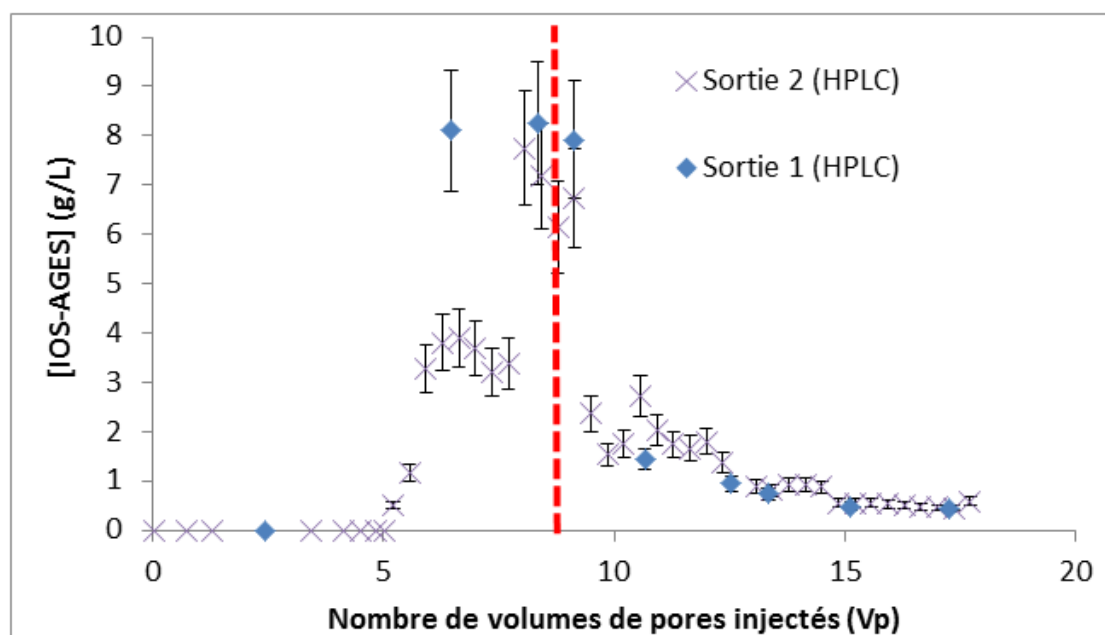


Figure 146 : Evolution de la concentration du mélange IOS-AGES, mesurée à l'aide de l'HPLC, pour la phase aqueuse de la sortie 2 (croix violettes) et la phase aqueuse de la sortie 1 (losanges bleus) en fonction du nombre de volumes de pores injectés (Vp). La droite rouge pointillée montre la transition entre l'injection du « Main Slug » et du « Post-Flush »

D'après cette figure, il apparaît que le profil de concentration du tensioactif est similaire entre les deux sorties, à l'exception du point à 6,5 Vp où la concentration de tensioactif en sortie 1 est nettement plus élevée qu'en sortie 2. Ce point correspond à un effluent dans lequel beaucoup d'huile est émulsifiée (2^{ème} éprouvette Figure 143) ce qui peut induire des biais analytiques. Ces résultats confirment que la séparation de la phase aqueuse via le dispositif membranaire est efficace et permet l'obtention de concentrations des tensioactifs cohérentes.

Le bilan global réalisé sur l'ensemble de l'expérience a permis de déterminer une valeur de rétention des tensioactifs de l'ordre de 7 mg/g de roche. Notons que cette valeur est très élevée par rapport aux valeurs d'adsorption maximales admissibles présentes dans le cahier des charges d'une expérimentation EOR (< 1 mg/g).

La Figure 147 reprend les résultats des profils de concentration des tensioactifs, mais en superposant le signal obtenu en transmittance en spectroscopie UV-Visible à une longueur d'onde confidentielle.

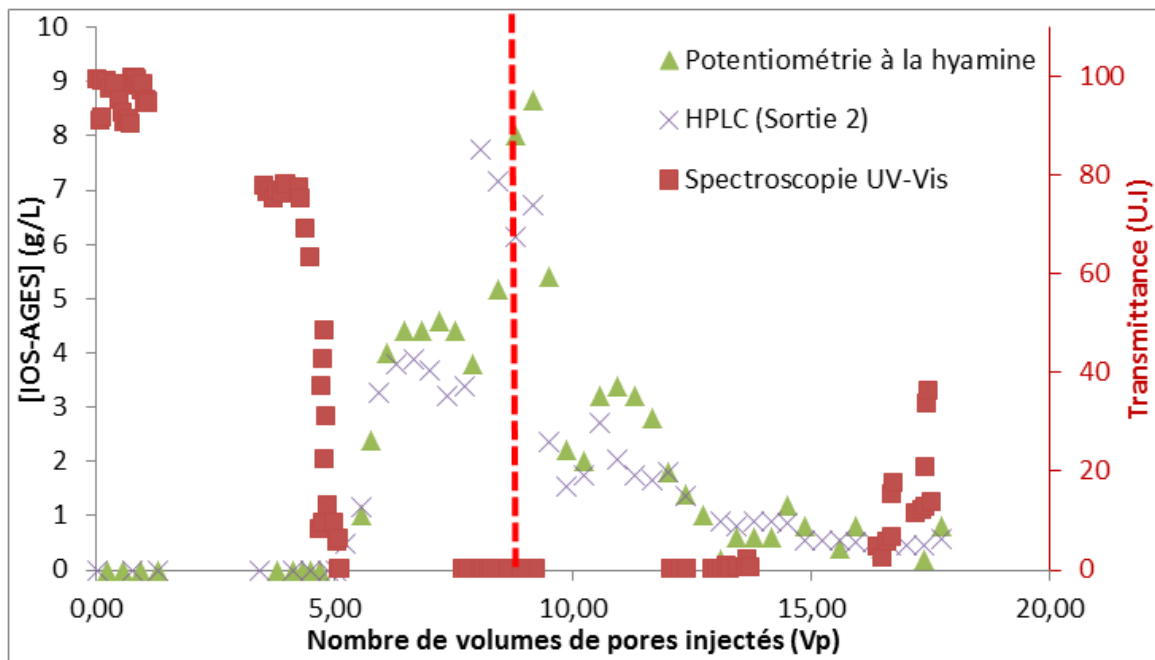


Figure 147 : Evolution de la concentration du mélange IOS-AGES dans la sortie 2 mesurée à l'aide de la potentiométrie à la hyamine (triangles verts) et de l'HPLC (croix violettes) et de la transmittance du fluide récupéré dans la sortie 2 mesurée par spectroscopie UV-Visible à une longueur d'onde confidentielle (carrés rouges) en fonction du nombre de volumes de pores injectés (Vp). La droite rouge pointillée montre la transition entre l'injection du « Main Slug » et du « Post-Flush »

Il est particulièrement intéressant d'observer que la percée des surfactants coïncide parfaitement avec le point où la transmittance tombe à une valeur nulle. Tant que les effluents séparés en sortie 2 contiennent du tensioactif, cette valeur de transmittance reste proche de zéro, avant de réaugmenter brutalement lorsque la concentration en tensioactifs devient elle-même négligeable. Cette représentation graphique en utilisant la transmittance montre que l'analyse spectroscopique en ligne est un excellent moyen qualitatif de suivre facilement la percée des tensioactifs en cours d'expérimentation. Il est important de noter qu'il s'agit là d'une amélioration significative par rapport au protocole habituel, puisque ce type d'informations n'est habituellement obtenu que rétrospectivement, une fois l'analyse des tensioactifs réalisée. Cette information permet notamment de cibler les tubes à analyser et, par conséquent, réduire le temps et le coût de l'analyse.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, la séparation d'une phase aqueuse propre et la quantification des tensioactifs ont été présentées avec un système représentatif des effluents coreflood dans des conditions industrielles (Eau/IOS-AGES/NaCl/Pétrole « Arabian Light »). Ce système conduit à la formation d'une microémulsion de type Winsor I. Dans ce cas, le dispositif de séparation membranaire a permis l'obtention d'une phase aqueuse propre en sortie 2 et la quantification des tensioactifs dans cette phase a donné des concentrations équivalentes à celles attendues.

Enfin, l'ensemble du montage expérimental proposé a été mis à la sortie d'une expérimentation coreflood pour tester son efficacité dans les conditions réelles de l'application pour laquelle il a été conçu. Cette expérience a permis de conclure que l'approche proposée dans cette thèse, à savoir une dilution en ligne des effluents suivie d'une séparation par un dispositif membranaire, rend possible l'obtention d'une phase aqueuse « propre » (c'est-à-dire ne contenant pas de pétrole libre) pour la quantification des tensioactifs. La qualité de cette phase aqueuse permet de réduire les risques d'erreur de mesure lors de la quantification par dosage potentiométrique à la hyamine. Cela facilite également grandement l'analyse HPLC, en évitant toute l'étape de séparation manuelle de l'huile. De plus, l'utilisation de l'analyse en ligne par spectroscopie UV-Visible permet un suivi dynamique de la percée des tensioactifs, et pourrait dans l'avenir être avantageusement exploitée pour sélectionner de manière pertinente les tubes à analyser par les méthodes conventionnelles (hyamine et HPLC).