Université de Lille

Université des Sciences et Technologies de Lille

Ecole Doctorale

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Thèse pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Molécules et Matière Condensée

Guillaume LEMAHIEU

Rationalisation de la sélection de tensioactifs pour la récupération améliorée du pétrole : interactions entre les tensioactifs endogènes et exogènes

Soutenue le 18 Décembre 2020

Thèse dirigée par :

Prof. Jean-Marie AUBRY

Membres du Jury

Prof. Fernando LEAL-CALDERON	ENSCBP	**Rapporteur**
Dir. CNRS François LEQUEUX	ESPCI	**Président du jury**
Dir. CNRS Dominique LANGEVIN	Université Paris-Sud	**Examinatrice**
Prof. Jean-Marie AUBRY	ENSCL – Centrale Lille	**Examinateur**
Dr. HDR Valérie MOLINIER	PERL, Total SE	**Examinatrice**
Dr. Jesus Fermin ONTIVEROS	ENSCL – Centrale Lille	**Examinateur**
Dr. Maurice BOURREL	PERL, Total SE	**Membre invité**

© 2020 Tous droits réservés.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Disclaimer :

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat industriel entre l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL) et l'entreprise Total SE et financé dans son intégralité par Total SE.

Disclaimer :

This work has been realized within the frame of an industrial contract between the National Graduate Chemistry School of Lille (ENSCL) and the firm Total SE, and has been financed completely by Total SE.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait pas pu se réaliser sans le soutien et l'appui de nombreuses personnes que j'aimerais remercier.

Je tiens d'abord à adresser mes sincères remerciements et ma gratitude à ***M. Jean-Marie Aubry***, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL) et directeur de cette thèse, pour la confiance qu'il m'a témoigné en me confiant ce sujet de recherche, pour sa disponibilité, ses conseils, et le degré de liberté, de responsabilité et d'initiative qu'il a bien voulu m'accorder tout au long de ces trois années.

J'aimerais remercier ensuite ***Mme. Valérie Molinier***, Ingénieur Recherche au Pôle d'Etudes et de Recherche de Lacq (PERL), Total SE, correspondant industriel, et ***M. Jesús Fermín Ontiveros***, maître de conférences à l'ENSCL, tous deux encadrants de cette thèse. Je vous remercie pour votre patience, votre disponibilité, votre aide précieuse, ainsi que votre soutien lors de la réalisation de cette thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à ***M. François Lequeux***, Directeur de recherche à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris (ESPCI), à ***M. Fernando Leal-Calderon***, Professeur à l'Université de Bordeaux, et à ***Mme. Dominique Langevin***, Directrice de recherche émérite à l'Université Paris-Sud, d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse et pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de ce manuscrit.

Mes remerciements vont aussi tout particulièrement à ***M. Maurice Bourrel***, Expert physico-chimie au sein de Total SE, pour avoir accepté de lire ce manuscrit et de participer à ce jury de thèse, ainsi que pour le temps qu'il m'a accordé notamment pour partager son expertise et ses conseils sur les phénomènes physico-chimiques propres aux systèmes pétroliers.

Je voudrais également remercier ***Mme. Véronique Nardello-Rataj***, Professeur à l'Université de Lille et directrice de l'équipe CÏSCO, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, de m'avoir permis de prendre part à ce sujet de recherche, ainsi que pour ses conseils et nos discussions concernant l'après-thèse.

Je tiens également à remercier très chaleureusement ***M. Nicolas Passade-Boupat***, chef du service Physico-Chimie et Analyses au Pôle d'Etudes et de Recherche de Lacq (PERL) et ***Mme. Leticia Ligiero***, Ingénieur Recherche au Pôle d'Etudes et de Recherche de Lacq (PERL), pour leurs intérêts constants ainsi que leurs conseils sur mon travail et pour m'avoir accueilli dans leurs services au cours de mes séjours. Je remercie par ailleurs ***Mme. Catherine Leroi***, Directrice du Pôle d'Etudes et de Recherche de Lacq (PERL) pour avoir permis le bon déroulement de mes séjours au PERL.

Je tiens aussi à remercier tous les membres de ces services, et notamment ***Alexandra Klimenko***, ***Matthieu Loriau***, ***Thierry Vaudano***, ***Corinne Richard***, ***Marcelle Saint-Loubert***, ***Christian Dur***, ***Laura Pauliet***, ***Jean-Michel Gras***, ***Patrice Fortané***, ***Michèle Joly***, ***Cyrille Hourcq***, et ***Géraldine Salabert*** pour leur accueil, leurs aides lors de mes mesures et expériences ainsi que pour leur bienveillance à mon égard.

De la même façon, je remercie les membres du laboratoire COBRA de l'Université de Rouen et du pole Raffinage-Chimie de Total SE, notamment ***M. Carlos Afonso***, ***M. Pierre Giusti*** et ***Johann Le Maitre***, pour leur aide concernant la caractérisation par spectrométrie de masse FT-ICR des bruts pétroliers et du matériau interfacial.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Un grand merci aux membres permanents du laboratoire CISCO où cette thèse fut réalisée pour leurs conseils et leurs soutiens. Je remercie particulièrement ***Raphael Lebeuf*** pour m'avoir partagé sa passion pour la chimie organique et ses petites blagues croustillantes, ***Jean-François Dechezelles*** pour m'avoir transmis ses bonnes connaissances en Hygiène & Sécurité et son humour potache, mais aussi ***Christel Pierlot*** pour nos discussions sur l'inversion de phase et les émulsions ainsi que sur le système administratif académique. Je remercie également ***Loic Leclercq*** pour avoir partagé son amour pour le Canada et ses petits dédains et ***Mike Vaz Ortega*** pour nos débats houleux, mais toujours dans le respect mutuel.

Je tiens également à remercier tous mes collègues doctorants et ingénieurs que j'ai eu la chance de côtoyer lors de ces trois années et qui m'ont beaucoup apporté tant sur le plan scientifique qu'humain. Je remercie tout d'abord les anciens du laboratoire à savoir ***Benjamin Pacaud*** alias « le frérot », ***Florian Lobé*** ou « Broux » dont les déboires resteront dans les annales, et ***Valentin Goussard*** pour son rire atypique. Je remercie aussi mes collègues actuels qui ont soutenu ou vont bientôt soutenir, notamment ***Agathe Mazaud*** et sa bonne humeur matinale, ***Gregory Douyere*** le radar toujours actif, et ***Tristan Dupeux*** l'éternel célibataire. Je souhaite également bonne chance aux petits nouveaux pour leurs futurs projets. Un bon courage à ***Adeline Delaporte***, ***Lucie Delforce***, ***Charles Reeb*** alias « ma loutre », ***Adrien Fusina***, ***Jordan Bassetti***, ***Yaoyao Feng***, ***Théophile Gaudin*** et ***Valentin Bardoula***, par ailleurs toujours prêt à rendre service.

Je remercie aussi les deux stagiaires que j'ai encadré, ***Leticia Conceicao Rodrigues Alves*** et ***Francois Fossaert*** pour leurs contributions dans mon travail, ainsi que ***Nathaniel Terra Telles Souza*** et ***Marie Jaricot*** pour leurs implications sur mes recherches dans le cadre de leurs stages au sein de Total SE.

Enfin je tiens à sincèrement remercier mes amis et ma famille qui m'ont toujours soutenu, et plus particulièrement mes parents ***Gaëtan*** et ***Cécile***, mon frère ***Grégoire*** et ma compagne ***Fanny*** sans qui je ne serais pas là aujourd'hui.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Résumé

Ce mémoire traite de l'influence des tensioactifs synthétiques et des amphiphiles endogènes des huiles pétrolières sur l'obtention de la formulation optimale dans le cadre de la récupération améliorée du pétrole (EOR). L'inversion de phase dynamique de systèmes Tensioactifs/Huile pétrolière/Saumure émulsionnés à WOR=1 s'est avérée être une méthode efficace et rapide pour déterminer les conditions opératoires de formation de microémulsions de type WIII, caractérisées par des tensions interfaciales ultra-basses entre les phases aqueuse et huileuse. Cette technique permet, en outre, d'étudier les effets croisés de la température et de la salinité sur les formulations pétrolières, et de déduire les paramètres à appliquer pour atteindre la formulation optimale. L'inversion de phase a ainsi été mise à profit pour quantifier les propriétés interfaciales des huiles pétrolières à travers la notion d'EACN, et d'en montrer les limites dans le cas de ces huiles complexes. Par ailleurs, cette méthode dynamique a permis de caractériser les tensioactifs synthétiques commerciaux et les espèces amphiphiles endogènes du pétrole. Pour cela, l'évolution de la salinité (SPI-Slope) ou de la température (PIT-Slope) d'inversion de phase du système de référence $C_{10}E_4$/*n*-octane/$NaCl_{aq}$ (f_w=0,5) avec l'ajout de tensioactifs a permis d'établir le premier classement des tensioactifs en fonction de ces deux variables de formulation. Ce mémoire présente également l'extraction des espèces amphiphiles endogènes de divers pétroles bruts par une microémulsion optimale et leur caractérisation par spectrométrie de masse haute résolution. Finalement, en exploitant les données de l'inversion de phase, différents descripteurs de l'activité interfaciale des tensioactifs et des huiles ont pu être utilisés pour prédire les conditions d'obtention de la formulation optimale pour le domaine EOR. Les descripteurs obtenus sont un point de départ important pour simplifier le choix des tensioactifs à utiliser pour un brut donné dans des conditions de température et salinité fixées.

Abstract

This manuscript deals with the influence of synthetic surfactants added and the endogenous surfactants of crude oil on the optimum formulation obtainment in the field of enhanced oil recovery (EOR). The dynamic phase inversion of Surfactant/Crude oil/Brine emulsified systems at WOR=1 turns out to be a fast and efficient practical tool to assess the conditions to obtain WIII microemulsions which are specific of ultra-low interfacial tensions between crude oil and aqueous phases. This technique allows to study the crossed effects of temperature and salinity on petroleum formulations, and also to find the parameters to apply in order to reach the optimum formulations. The dynamic phase inversion has also be used to quantify the interfacial activity of crude oils through the EACN concept, as well as showing its limitations in the case of these complex oils. Furthermore, this dynamic method succeeds in characterizing the trade synthetic surfactants and the endogenous amphiphilic species of crude oils. To this end, the evolution of the salinity (SPI-Slope) or the temperature (PIT-Slope) phase inversion of the reference system $C_{10}E_4$/*n*-octane/$NaCl_{aq}$ (f_w=0,5) with the surfactant addition has allowed to schedule the first surfactant classification towards these two formulation variables. This manuscript presents also the extraction of endogenous surfactants of several crude oils by an optimal WIII microemulsion and their characterization according to high resolution mass spectrometry techniques. Finally, by exploiting the phase inversion data, different descriptors of surfactants and oils interfacial activities can be used to predict the optimum formulation conditions for EOR applications. The obtained descriptors are a starting point to simplify the choice of surfactants to use for a given crude oil at fixed temperature and salinity conditions.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Abréviations

σ : Coefficient d'hydrophilie du tensioactif ionique de l'équation du HLD

σ* : Rapport de solubilisation à la formulation optimale

α – EON : Coefficient d'hydrophilie du tensioactif non-ionique de l'équation du HLD

γ : Tension interfaciale entre la phase aqueuse et l'huile ($mN.m^{-1}$)

τ : Coefficient de température de l'équation du HLD normalisée égal à c_T/k ($°C^{-1}$)

δ : Coefficient de salinité de l'équation du HLD normalisée égal à 1/k pour la forme ionique et b/k pour la forme non-ionique

η : viscosité dynamique (Pa.s)

1-BuOH : *1*-butanol

2-BuOH : *2*-butanol

a_H : Constante de Huh

API : Densité de l'huile pétrolière selon *l'American Petroleum Institute*

ASCI : Asphaltene Solubility Class Index / Indice de solubilité des asphaltènes

C_iE_j : Alcool polyéthoxylé pur

C_iEO_j : Alcool polyéthoxylé commercial

c_T : Coefficient thermique de l'équation du HLD ($°C^{-1}$)

DBE : Double Bond Equivalent / Nombre d'insaturation

dPIT/dx : PIT-Slope (°C)

dSPI/dx : SPI-Slope ($g.L^{-1}$ ou wt% NaCl)

E/H : Eau dans l'Huile

EACN : Equivalent Alkane Carbon Number / Nombre de carbone de l'alcane équivalent

EO : groupe d'oxyde d'éthylène

EON : Nombre de groupes éthoxylés

EOR : Enhanced Oil Recovery / Récupération améliorée du pétrole

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

f(A) : Fonction dépendante de la nature et de la concentration de l'alcool de l'équation du HLD

FT-ICR-MS : spectrométrie de masse par résonance cyclonique ionique à transformée de Fourier

H/E : Huile dans l'Eau

HLB : Hydrophilic Lipophilic Balance / Balance hydrophile – lipophile

HLD : Hydrophilic Lipophilic Deviation / Déviation hydrophilie – lipophile

i-C_x : Chaine carbonée ramifiée

k : Coefficient caractéristique de l'influence de l'huile de l'équation du HLD

n-C_x : Chaine carbonée linéaire

$NaCl_{aq}$: NaCl solubilisé en solution aqueuse

PACN : Prefered Alkane Carbon Number / Nombre de carbones de l'alcane préféré

PIT : Phase Inversion Temperature / Température d'inversion de phase

PO : Groupe d'oxyde de propylène

R : Rapport de Winsor

RMN : Résonance magnétique nucléaire

S* : Salinité optimale

SAD : Surfactant Affinity Difference / Affinité du tensioactif pour la phase aqueuse ou huile

SARA : Fraction saturée, aromatique, de résines et d'asphaltènes d'un brut pétrolier

SDS : Dodécyl Sulfate de Sodium

SOW : Système tensioactifs/Huile/Eau

SPI : Salinity Phase Inversion / Salinité d'inversion de phase

wt% : Pourcentage massique

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Table des matières

Remerciements 5

Résumé 7

Abstract 7

Abréviations 9

Table des matières 11

Introduction Générale 17

I. Enjeux, bibliométrie et état de l'art de l'EOR chimique 21

Introduction 22

1.1. Généralités sur le pétrole brut 22

1.1.1. Histoire de l'industrie pétrolière 22

1.1.2. Origines, composition et raffinage du pétrole brut 23

1.1.3. Production, exploitation et consommation actuelle 28

1.2. Analyse bibliométrique de l'EOR chimique 30

1.2.1. Bibliométrie générale (1975-2017) 30

1.2.2. Bibliométrie par corporation (2000-2016) 32

1.2.3. Bibliométrie par auteur (2000-2016) 34

1.2.4. Cartes conceptuelles de l'EOR chimique (2000-2017) 35

1.3. Physico-chimie des systèmes SOW appliquée à L'EOR chimique 37

1.3.1. Principe de l'EOR chimique 37

1.3.2. Bases physicochimiques de l'EOR chimique 40

1.3.2.1. La tension interfaciale 40

1.3.2.2. Effet de la température et de la salinité sur les tensioactifs 40

1.3.2.3. Les émulsions pétrolières 41

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

1.3.2.4. Les microémulsions pétrolières 42

1.3.3. Les différents tensioactifs utilisés en EOR 47

1.3.4. Modèles et corrélations utilisés en EOR 49

1.3.4.1. Le HLB et le paramètre d'empilement 49

1.3.4.2. Le rapport R de Winsor 50

1.3.4.3. Le concept du HLD 51

1.3.4.4. L'inversion de phase 53

1.4. Huiles brutes et tensioactifs étudiés 54

II. L'inversion de phase comme méthode rapide pour la détection de la formulation optimale 55

Introduction 56

2.1. Méthodes de détection de l'inversion de phase 56

2.1.1. Détection par conductivité 56

2.1.2. Détection par viscosité 57

2.1.3. Détection par rétrodiffusion de lumière 58

2.2. L'inversion de phase dynamique en température pour l'EOR 59

2.2.1. Influence du système de tensioactif 59

2.2.2. Influence de la salinité 62

2.2.3. Influence de l'ajout de base 67

2.3. L'inversion de phase dynamique en salinité pour l'EOR 68

2.3.1. Systèmes modèles 68

2.3.2. Systèmes pétroliers 71

2.4. L'inversion de phase comme descripteur des propriétés à l'équilibre 77

2.4.1. Cas des mélanges de tensioactifs commerciaux avec des huiles pétrolières 77

2.4.2. Cas des tensioactifs purs avec des huiles modèles 80

Conclusion 88

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

III. Caractérisation des tensioactifs exogènes _____ 91

Introduction _____ 92

3.1. Caractérisation des tensioactifs exogènes en température _____ 92

3.1.1. Principe de la mesure de PIT-Slope _____ 92

3.1.2. Mesure de PIT-Slope des tensioactifs pour l'EOR _____ 96

3.1.3. Application de la PIT-Slope aux systèmes pétroliers _____ 108

3.2. Caractérisation des tensioactifs exogènes en salinité _____ 110

3.2.1. Principe de la mesure de SPI-Slope _____ 110

3.2.2. Mesure de SPI-Slope des tensioactifs pour l'EOR _____ 112

3.2.3. Applications de la SPI-Slope aux systèmes pétroliers _____ 124

3.3. Mapping 2D de l'hydrophilie des tensioactifs _____ 126

3.3.1. Construction du mapping _____ 126

3.3.2. Effet de la structure du tensioactif sur l'hydrophilie _____ 129

3.3.3. Liaison avec les propriétés fonctionnelles des tensioactifs _____ 131

Conclusion _____ 134

IV. Caractérisation des huiles pétrolières et des tensioactifs endogènes _____ 137

Introduction _____ 138

4.1. Application du concept de l'EACN aux huiles pétrolières _____ 138

4.1.1. Détermination de l'EACN par PIT avec le tensioactif non-ionique $C_{10}E_4$ _____ 138

4.1.2. Limites des valeurs d'EACN déterminées par PIT _____ 141

4.1.3. Détermination d'EACN par SPI avec le tensioactif non-ionique $C_{10}E_4$ _____ 143

4.1.4. Détermination d'EACN par SPI avec le tensioactif ionique *i*-$C_3C_7PO_4SO_4Na$ _____ 145

4.2. Caractérisation des tensioactifs endogènes par la méthode de la PIT-Slope _____ 149

4.2.1. Caractérisation des acides naphténiques naturels des bruts CM et GR _____ 149

4.2.2. Caractérisation d'acides naphténiques commerciaux _____ 153

4.2.3. Caractérisation des asphaltènes des bruts CM et GR _____ 156

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4.3. Extraction et caractérisation physico-chimique du matériau interfacial _____ 158

4.3.1. Principe de la méthode d'extraction par microémulsion _____ 159

4.3.2. Variations d'EACN après extraction du matériau interfacial _____ 161

4.3.3. Influence du matériau interfacial sur la stabilité d'émulsions E/H _____ 164

4.4. Apports de la spectrométrie de masse haute résolution à la caractérisation des huiles pétrolières _____ 165

4.4.1. Informations tirées des analyses physiques et chimiques classiques _____ 166

4.4.2. Analyses des huiles pétrolières par spectrométrie de masse (FT-ICR) _____ 170

4.4.3. Analyses des matériaux interfaciaux par spectrométrie de masse (FT-ICR-MS) _____ 174

4.4.4. Comparaison des méthodes d'extraction du matériau interfacial _____ 179

Conclusion _____ 181

V. Corrélation et prédiction de la formulation optimale pour l'EOR _____ 183

Introduction _____ 184

5.1. Formulations de tensioactif équivalentes pour l'EOR _____ 184

5.2. Prédiction des paramètres de formulation à l'optimum _____ 187

Conclusion _____ 194

Conclusion générale _____ 195

VI. Partie Expérimentale _____ 201

6.1. Mesures d'inversion de phase _____ 202

6.1.1. Mesures de PIT _____ 202

6.1.2. Mesures de SPI _____ 203

6.1.3. Mesure de PIT-Slope _____ 205

6.1.4. Mesure de SPI-Slope _____ 205

6.1.5. Extraction du matériau interfacial et mesure de ΔEACN _____ 205

6.2. Etude de stabilité des émulsions suite à l'extraction du matériel interfacial _____ 206

6.3. Mesure de tension interfaciale _____ 207

© 2020 Tous droits réservés.

6.4. Analyse thermogravimétrique _____ 207

6.5. Résonance magnétique nucléaire _____ 208

6.5.1. Expériences RMN ^{1}H sur les huiles pétrolières et les asphaltènes _____ 208

6.5.2. Expériences RMN ^{13}C sur les huiles pétrolières et les asphaltènes_____ 208

6.6. Analyse élémentaire des asphaltènes _____ 208

6.7. Mesure de spectrométrie de masse par FT-ICR_____ 209

6.7.1. Analyses des phases pétrolières en ESI+ et APPI+_____ 209

6.7.2. Analyses des matériaux interfaciaux en ESI- _____ 210

Références_____ 211

Annexes_____ 239

Publications_____ 265

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Introduction Générale

Aujourd'hui, les compagnies pétrolières souhaitent maximiser leur profitabilité et continuer à produire du pétrole à bas coûts, notamment par une optimisation de l'étape d'extraction. Cette politique résulte de la difficulté à trouver de nouveaux puits de pétrole viables car la plupart des réservoirs ont déjà été explorés ou exploités. Les bassins pétroliers non explorés sont quasiment tous, à l'heure actuelle, localisés dans des zones climatiques sensibles pour l'extraction tels qu'en Antarctique ou dans le cercle polaire Arctique. Si l'exploitation de pétroles non conventionnels permet d'augmenter la production d'hydrocarbures, elle induit des dépenses énergétiques élevées (injection de vapeur pour la récupération de pétrole lourd) ou est à l'origine de problèmes environnementaux et politiques (fracturation hydraulique pour extraire les huiles de schiste) qui entrainent également un coût économique non négligeable. Comme le pétrole reste une source énergétique de premier plan avec une consommation globale qui augmentera de 8% d'ici 2040 avec les politiques actuelles [1], il est nécessaire d'augmenter significativement le rendement d'extraction des puits existants pour répondre à la demande. Même en prenant en compte les scénarios politiques les plus optimistes vis-à-vis du développement durable, le pétrole restera une source importante du mix énergétique qu'il faudra produire en quantité suffisante par des techniques d'extraction améliorées (figure 1).

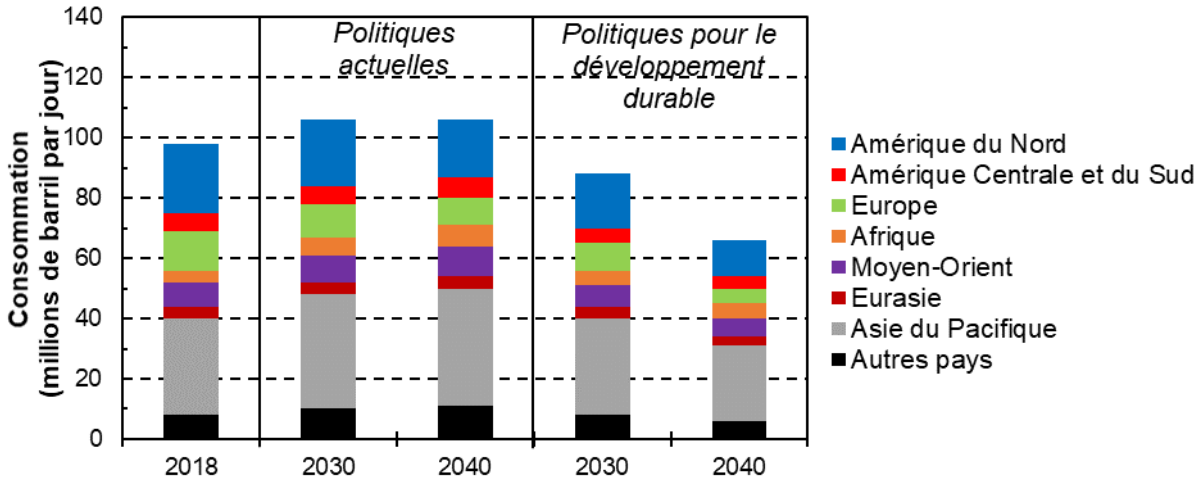


Figure Intro.1 : Consommations mondiales réelles en pétrole en 2018 et prédites en 2030 et 2040 suivant les régions du monde et le type de scénarios politiques [1]

Il existe différentes techniques de récupération améliorée (EOR) permettant d'augmenter le rendement d'extraction des méthodes conventionnelles classiquement évalué entre 20 et 40% [2,3]. L'idée d'améliorer le rendement de l'extraction d'hydrocarbure des puits pétroliers n'est pas nouvelle et date du début du 20ème siècle [4,5]. Mais le développement des techniques de récupération améliorée du pétrole a réellement débuté à la fin de la seconde guerre mondiale au moment où les propriétaires de puits pétroliers virent leur production d'or noir diminuer significativement alors qu'une quantité importante d'hydrocarbures restait piégée dans la roche. Motivées par cette chute de production et par l'augmentation de la demande mondiale, les premières études ont permis d'identifier trois grands procédés de récupération améliorée : thermique [6], chimique [7–9] et par injection de gaz miscible [10,11]. Parmi ces procédés, la récupération améliorée par voie chimique est rapidement reconnue comme celle permettant d'obtenir le meilleur rendement d'extraction [3].

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Le développement des techniques EOR prend une ampleur inédite à la suite des chocs pétroliers de 1973 et 1979 qui montrent la forte dépendance des pays industrialisés envers les pays producteurs de pétrole du Moyen-Orient. L'intensité des développements technologiques liés à l'EOR résulte plus, à cet instant, d'une volonté politique d'indépendance énergétique que d'un gain économique sur la production [12]. Depuis les années 70, on sait que l'ajout d'un mélange de tensioactifs permet de diminuer de façon drastique la rétention capillaire du pétrole dans les roches du réservoir, grâce à la réduction de plusieurs ordres de grandeur de la tension interfaciale entre l'huile piégée et l'eau injectée [13,14]. Cette baisse de tension interfaciale intervient à des conditions de température et de salinité variant selon la nature du pétrole et du type de tensioactifs utilisés pour des raisons mal comprises à l'époque [15–17]. De la même façon, il a été également montré que l'ajout d'alcool en complément des tensioactifs facilite l'obtention d'une tension interfaciale ultra-basse ($<10^{-3}$ $mN.m^{-1}$) [18–20]. L'ensemble des conditions qui permettent d'obtenir ce minimum de tension interfaciale est appelé formulation optimale [15,18].

Ce minimum de tension est associé à l'apparition d'un système triphasique nommé Winsor III (WIII) [21–29]. Ce type de système est composé de trois phases à l'équilibre thermodynamique (aqueuse, médiane et huile) et a été découvert par Schulman *et al.* en 1959 [30]. La phase médiane constituée d'une microémulsion bicontinue d'eau et d'huile séparées par un film interfacial de tensioactifs, contient la plus grande partie du tensioactif et présente des tensions interfaciales ultra-basses avec les phases aqueuse et huileuse en excès [31–33]. En 1979, Huh [34] propose une équation pour lier ce minimum de tension interfaciale et le volume de la phase « microémulsion » dans les systèmes WIII. Son étude était basée sur un modèle simple de la microémulsion bicontinue qui se traduisait par une équation reliant le minimum de tension interfaciale γ^* avec le rapport de solubilisation de l'huile optimal σ^* (Eq. 1). Cette équation est très utile sur le plan pratique car elle permet d'estimer rapidement le minimum de tension à partir du rapport de solubilisation obtenu du volume relatif des 3 phases à l'équilibre (figure 2).

$$\frac{\sigma^{*2}.\gamma^*}{\cos\left(\frac{\pi}{4}\right)} = a_H \qquad (1)$$

Durant cette même année, une seconde avancée majeure dans le domaine de l'EOR chimique est réalisée par Salager *et al.* [35]. Cette étude est historique dans le sens où elle établit la première corrélation générale entre l'obtention de la formulation optimale (minimum de tension) avec des tensioactifs anioniques et les différentes variables de formulation : le type d'huile, la salinité de la phase aqueuse injectée, la température et la nature de l'alcool. L'année suivante, Bourrel *et al.* établissent une corrélation similaire pour les tensioactifs non-ioniques [36], élargissant ainsi la gamme de tensioactifs utilisables. Ces deux équations semi-empiriques seront à la base du concept du HLD développé ultérieurement par Salager *et al.* décrivant les influences croisées des variables de formulation (salinité, température, type d'huile) et de celles caractérisant les espèces amphiphiles (tensioactifs, alcools, etc.) dans l'état final du système. La formulation optimale est définie ainsi pour la condition HLD = 0 dans laquelle le tensioactif a la même affinité pour la phase huileuse que pour la phase aqueuse (voir Figure 2). Ces équations du HLD (Eq. 2 et 3) sont novatrices car elles permettent d'établir la relation entre les différentes variables et d'estimer, par exemple, la salinité « optimale » nécessaire à l'obtention du minimum de tension interfaciale, en fonction des conditions de température et du système de tensioactifs utilisé. Cette équation est d'un grand intérêt pour l'application EOR car elle met en évidence l'influence des différentes variables et réduit considérablement le temps d'expérimentation nécessaire pour atteindre ce minimum de tension.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

$$HLD = Ln(S) - k.EACN + f(A) + \sigma + c_T(T - 25) = 0 \quad (2)$$

$$HLD = \alpha - EON + b.S - k.EACN + \phi(A) + c_T(T - 25) = 0 \quad (3)$$

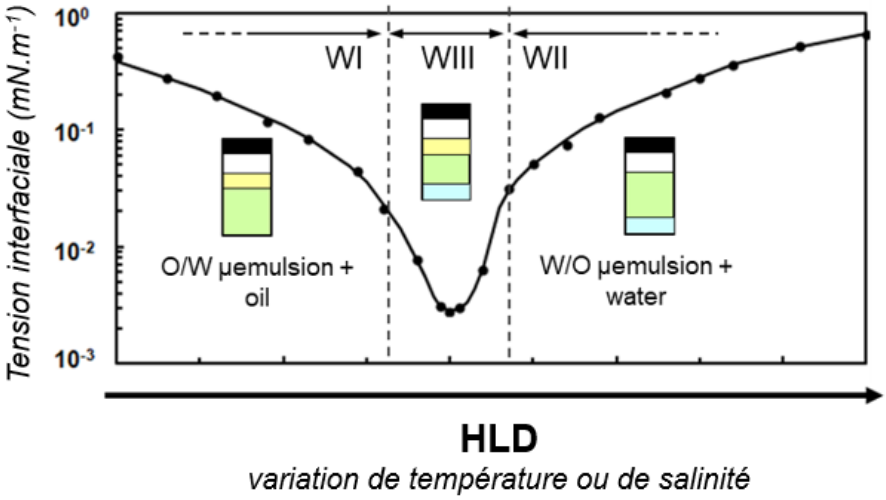


Figure Intro.2 : Phénomène caractéristique de tension interfaciale ultra-basse à la formulation optimale pour les systèmes SOW à l'équilibre [37]

On pourrait penser que l'emploi conjoint des équations du HLD (Eq. 2 et 3) et de Huh (Eq. 1) soit suffisant pour prédire la formulation optimale pour un pétrole donné. En réalité, les équations HLD, initialement développées avec des huiles modèles simples, se sont révélées mal adaptées à l'étude des systèmes pétroliers rencontrés en EOR, constitués d'huiles complexes et de tensioactifs industriels mal définis structurellement.

Malgré l'introduction de la notion du EACN (Equivalent Alkane Carbon Number) mieux adapté aux huiles complexes [38], l'estimation des paramètres caractéristiques des tensioactifs commerciaux [39] ou l'incorporation de modèles prédictifs [40–42], la prédiction des conditions optimales pour les applications EOR demeure très approximative. En outre, les phénomènes de partage du système de tensioactifs entre le film interfacial et l'huile [43,44] et la présence des tensioactifs endogènes au sein du pétrole (acides naphténiques, asphaltènes) [45,46] qui peuvent fortement modifier le comportement de phase en fonction du pH [47], complexifient la description de ces systèmes et s'éloignent des contributions linéaires des variables rapportées dans les équations du HLD. Enfin, le HLD étant défini par deux équations différentes selon que le tensioactif est de type ionique ou non-ionique est mal adapté aux systèmes de tensioactifs employés en EOR qui sont constitués de mélanges de tensioactifs ioniques et non-ioniques [48] ou de tensioactifs ioniques rallongés comportant des bras espaceurs éthoxylés $(EO)_n$ et/ou propoxylés $(PO)_n$. [39].

La tendance actuelle est de synthétiser de nouveaux tensioactifs permettant d'augmenter l'efficacité de l'extraction tels que les tensioactifs rallongés, les tensioactifs polymériques ou encore les liquides ioniques [49–55]. Les conditions d'obtention du minimum de tension sont classiquement déterminées par l'étude du diagramme de phase à l'équilibre (balayage en salinité le plus souvent) et la valeur de ce minimum est estimée à partir du rapport de solubilisation via l'équation de Huh (Eq. 1).

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Cette méthode est efficace, mais chronophage car plusieurs mois sont parfois nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique dans le cas des systèmes pétroliers. De plus, les tensioactifs endogènes du brut entrainent souvent des incompatibilités avec le système de tensioactifs synthétiques en conduisant à des phases visqueuses inacceptables pour les applications EOR (bouchage de puits, perte d'injectivité, …etc.) [47,56]. L'addition de ces problèmes physico-chimiques nuit donc gravement à l'efficacité de la recherche du système de tensioactifs adéquat pour un pétrole donné.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est double :

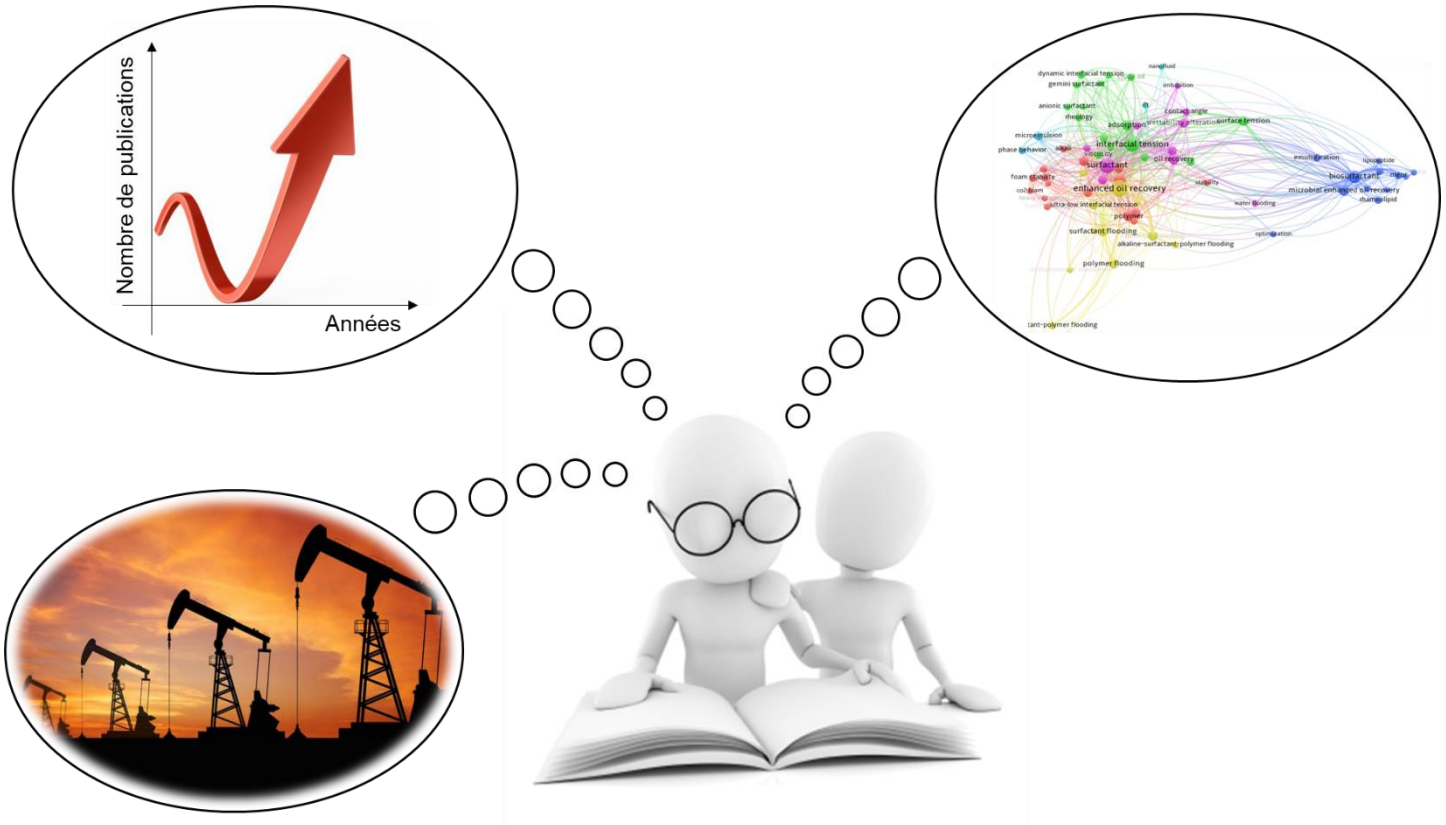
- d'une part, de quantifier l'activité interfaciale des espèces amphiphiles endogènes des huiles pétrolières et des tensioactifs synthétiques commerciaux, afin de proposer des descripteurs pertinents de leurs propriétés physicochimiques capables de guider la sélection des tensioactifs pour les applications EOR.
- d'autre part, de proposer une nouvelle méthodologie de détermination des conditions permettant de repérer la formulation optimale de manière plus rapide, plus économique, et plus précise que la méthode traditionnelle d'observation du comportement de phase.

Cette thèse s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre présente l'état de l'art relatif aux techniques, aux méthodes et aux tensioactifs utilisés en EOR. Il inclut une étude bibliométrique des acteurs académiques et industriels du secteur, ainsi qu'une présentation imagée de la bibliographie au travers de cartes conceptuelles. Le second chapitre traite de l'utilisation du concept d'inversion de phase dynamique en température et en salinité pour identifier rapidement la formulation optimale de systèmes EOR réels. Celle-ci est repérée par diverses techniques complémentaires (conductimétrie, rhéologie et rétrodiffusion de lumière) capables de fournir des informations sur l'efficacité du système de tensioactifs et la formation éventuelle de phases visqueuses. Le troisième chapitre est consacré à l'évaluation du rapport hydrophile/lipophile des tensioactifs synthétiques utilisés en EOR. Dans le quatrième chapitre, une analyse des différents bruts pétroliers sélectionnés et de leurs tensioactifs endogènes est effectuée au travers de différentes techniques analytiques, en particulier la spectrométrie de masse haute résolution, couplées à une analyse physico-chimique basée sur l'inversion de phase dynamique. Une nouvelle méthode d'extraction du matériau interfacial des huiles pétrolières est également développée et comparée avec celle de la Wet-Silica. Le dernier chapitre réalise une synthèse de tous les descripteurs déterminés dans les chapitres précédents, que ce soit ceux des tensioactifs synthétiques ou des huiles pétrolières, pour générer une nouvelle équation de prédiction de la formulation optimale, basée sur le HLD, et plus adaptée au domaine des applications EOR. Il propose également une représentation graphique simple tirée des chapitres précédents permettant d'optimiser facilement une formulation de tensioactifs existante pour un pétrole donné.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Chapitre I

Enjeux, bibliométrie et état de l'art de l'EOR chimique



© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Introduction

Les études physico-chimiques liées à la récupération améliorée du pétrole se révèlent généralement complexes, en partie à cause de la nature des huiles pétrolières et des tensioactifs mis en jeu. Les nombreux travaux depuis les années 70 ont permis d'établir une base théorique importante qu'il est nécessaire de prendre en compte en vue d'appréhender ce domaine. Après une description des huiles pétrolières, le but de ce chapitre introductif est de rendre compte des récentes avancées dans le domaine de l'EOR chimique, ainsi que les notions et modèles théoriques liés aux mélanges Tensioactif/Huile/Eau. Une description bibliométrique est également effectuée en vue de mieux visualiser le sujet général avec tous ses enjeux et acteurs.

1.1. Généralités sur le pétrole brut

1.1.1. Histoire de l'industrie pétrolière

Le pétrole, emprunt du latin médiéval « *petroleum* » signifiant « *huile de pierre* », est connu et utilisé depuis l'antiquité comme ciment pour le pavage des rues, sources de chauffage et d'éclairage et également comme produit pharmaceutique. Au moyen âge, la découverte de la distillation du pétrole permet l'utilisation de ce produit pour les lampes à pétrole [57], mais également comme une arme (possible présence de kérosène dans le feu grégeois). A partir de 1850, le pétrole commence à être exploité de façon industrielle dans l'état de Pennsylvanie et également en Ukraine à partir de 1861. L'intensification des transports à partir des années 1900 confère au pétrole un statut de matière première stratégique. La période s'étalant de 1920 à 1970 est marquée par une série de grandes découvertes de gisements, notamment au Moyen-Orient, qui attirent toutes les convoitises. Le contrôle des puits de pétrole situés en Europe et en Afrique du Nord a également été un enjeu stratégique lors de la seconde guerre mondiale [58]. L'importance de l'exploitation du pétrole augmente avec l'émergence de nouveaux produits, outre les carburants, issus de son raffinage tels que les matières plastiques, les textiles, les caoutchoucs artificiels ainsi que les intermédiaires de synthèse pour l'industrie chimique et pharmaceutique. La période de 1970 à 1980 marque un tournant dans l'exploitation pétrolière avec les deux chocs pétroliers de 1973 et 1979 qui ont entrainé la montée du prix du baril et démontré l'influence des nouveaux pays exportateurs de pétrole issus du Moyen-Orient sur les puissances occidentales. Le prix du baril diminue à partir de 1986 mais remonte en 2003 suite à la spéculation sur les matières premières en général, pour s'effondrer en 2014 de par l'exploitation du pétrole de schiste au Etats-Unis et également aux évènements relatifs au « Printemps Arabe » (Figure 1). La production et la consommation mondiale restent, quant à elles, en nette croissance durant cette période [59] (Figure 9).

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

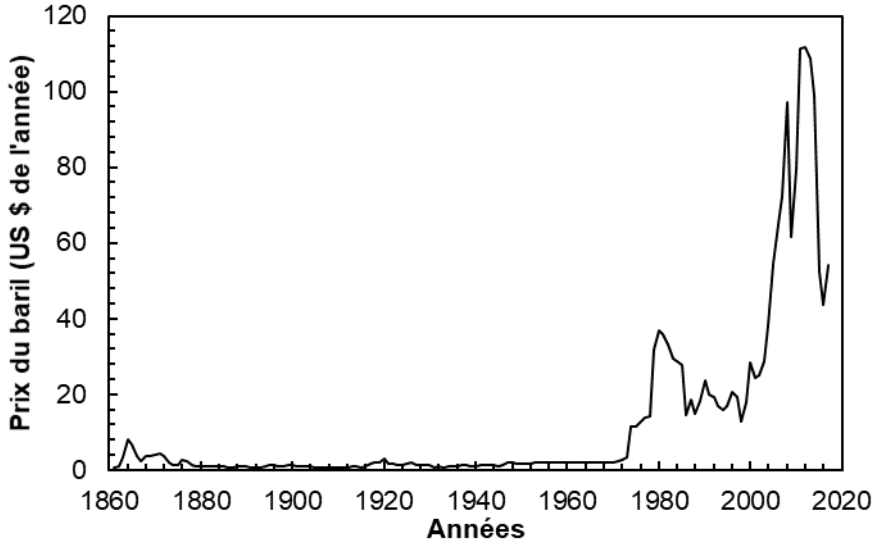


Figure I.1 : Evolution du prix du baril en fonction des années [60]

1.1.2. Origines, composition et raffinage du pétrole brut

Le pétrole est une huile minérale issue de la biodégradation de la matière organique (animale et végétale) accumulée puis sédimentée. Après enfouissement, sous certaines conditions de température et de pression et en présence de bactéries anaérobies, cette matière est dégradée et maturée en hydrocarbures ou en gaz naturel (suivant la composition en hydrogène des sédiments). Les réactions chimiques de pyrolyse transformant la matière organique en pétrole se déroulent sur des millions d'années et sont favorisées par les périodes de réchauffement climatiques notamment pour la bioaccumulation des sédiments organiques. Les contraintes géologiques et géographiques ont également une incidence importante sur la nature du pétrole emprisonné et donc sur sa composition [61]. Le pétrole brut est majoritairement composé d'un mélange complexe d'hydrocarbures linéaires et ramifiés, cycliques saturés (cyclohexane, cyclopentane…) ou aromatiques (benzène, toluène…). En fonction des proportions relatives de ces familles d'hydrocarbures, il est possible de classer le pétrole en trois catégories différentes : « paraffinique » s'il y a une plus grande proportion de molécules linéaires (très recherché pour produire des carburants légers comme l'essence ou le gazole), « naphténique » pour une plus grande proportion en molécules cycliques saturées, et « aromatique » avec une proportion importante de molécules aromatiques. Le pétrole contient également de nombreuses molécules contenant des hétéroatomes tels que des dérivés azotés, oxygénés et surtout soufrés (thiols, mercaptans) ainsi que des impuretés métalliques comme le vanadium, le nickel ou le mercure avec présence de sels et d'eau [62].

Il est également possible de classer les bruts pétroliers suivant leurs propriétés physiques tels que leur fluidité, leur viscosité ou encore leur densité. La densité est la valeur physique la plus discriminante pour les bruts pétroliers et s'exprime en degrés API (Eq. 1).

$$API = \frac{141{,}5}{Densité \text{ à } 15°C} - 131{,}5 \qquad (I.1)$$

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Cette unité de mesure a été créée par l'American Petroleum Institute pour caractériser de façon plus simple la densité d'un pétrole. Plus le degré API d'un pétrole est bas, plus il est considéré comme « lourd » et donc moins intéressant pour les raffineurs car la proportion de coupes légères de grande valeur (essence, naphta, diesel) est faible. A l'inverse, plus le degré API est élevé, plus le pétrole est dit « léger » et donc intéressant de par la grande abondance de coupes légères. La mesure API va de 20° pour les pétroles lourds à 60° pour les très légers. A titre de comparaison, l'eau ayant une densité de 1 possède un degré API de 10°.

Dans le cas des bruts pétroliers, la densité augmente avec la viscosité (sauf pour les bruts très paraffiniques), et permet ainsi d'estimer les propriétés d'écoulement du brut avec la mesure de densité API [63]. De manière générale, les bruts pétroliers ont un comportement newtonien et suivent la loi d'Arrhenius (Eq. 2, Figure 2), excepté pour les bruts fortement paraffiniques avec lesquels il est possible d'obtenir un seuil d'écoulement.

$$\eta = Ae^{\frac{Ea}{R.T}} \quad ou \quad Ln(\eta) = Ln(A) + \frac{Ea}{R.T} \qquad (I.2)$$

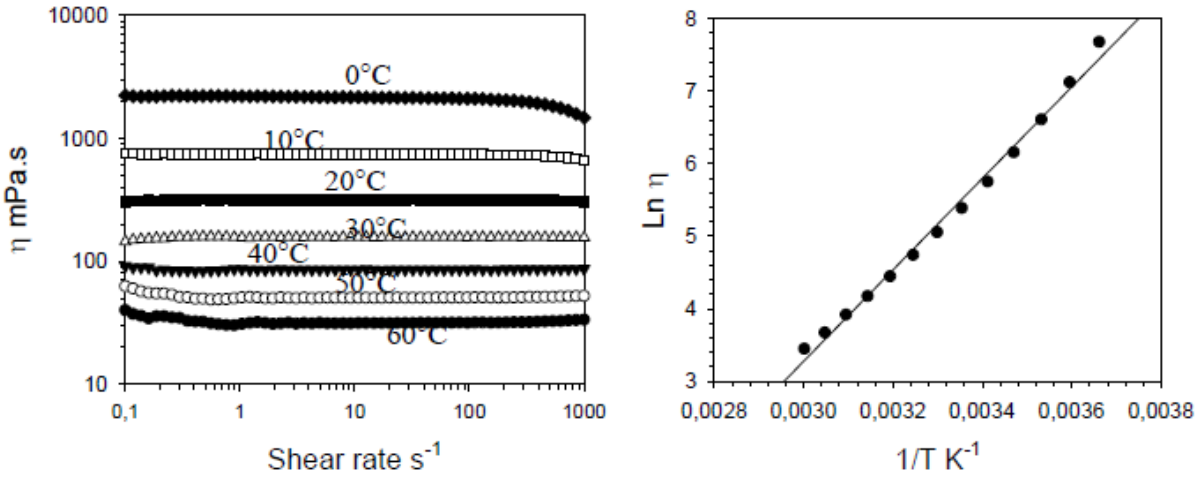


Figure I.2 : Données de viscosité pour un brut lourd de densité 0,939 g.mL^{-1} à différentes températures [64]

Dans l'optique du raffinage du pétrole, la composition chimique du brut est une donnée importante car elle va conditionner l'obtention de coupes légères ou plus lourdes qui n'auront pas la même application au final (carburants, intermédiaires de synthèse, bitumes, …) [65]. Les raffineurs utilisent la fraction SARA (Saturates, Aromatics, Resins and Asphaltenes) pour estimer la proportion de molécules saturées et aromatiques très intéressantes pour l'obtention de carburant essence, kérosène et diesel, mais également la proportion de molécules contenant des hétéroatomes (notamment le soufre) pour la protection des catalyseurs et des fractions plus lourdes pour l'obtention de fuels lourds et de bitumes (Figures 3 et 4).

© 2020 Tous droits réservés.

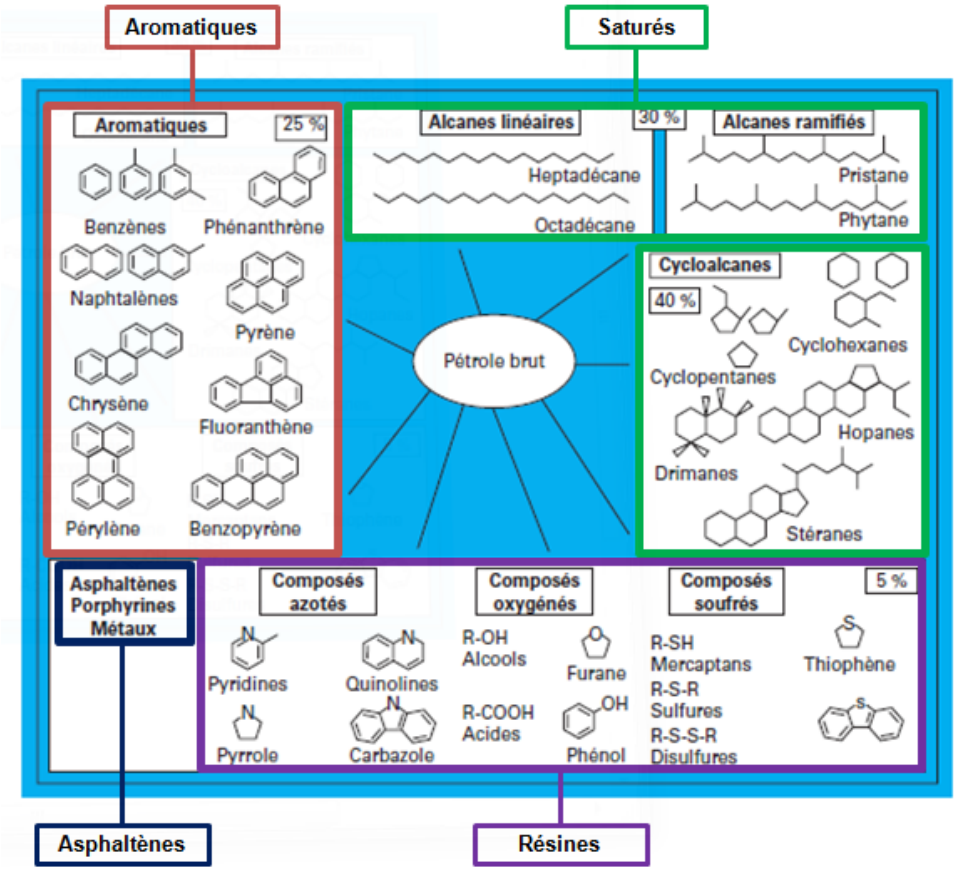


Figure I.3 : Illustration des hydrocarbures présents dans le brut, mis en relation avec la fraction SARA [65]

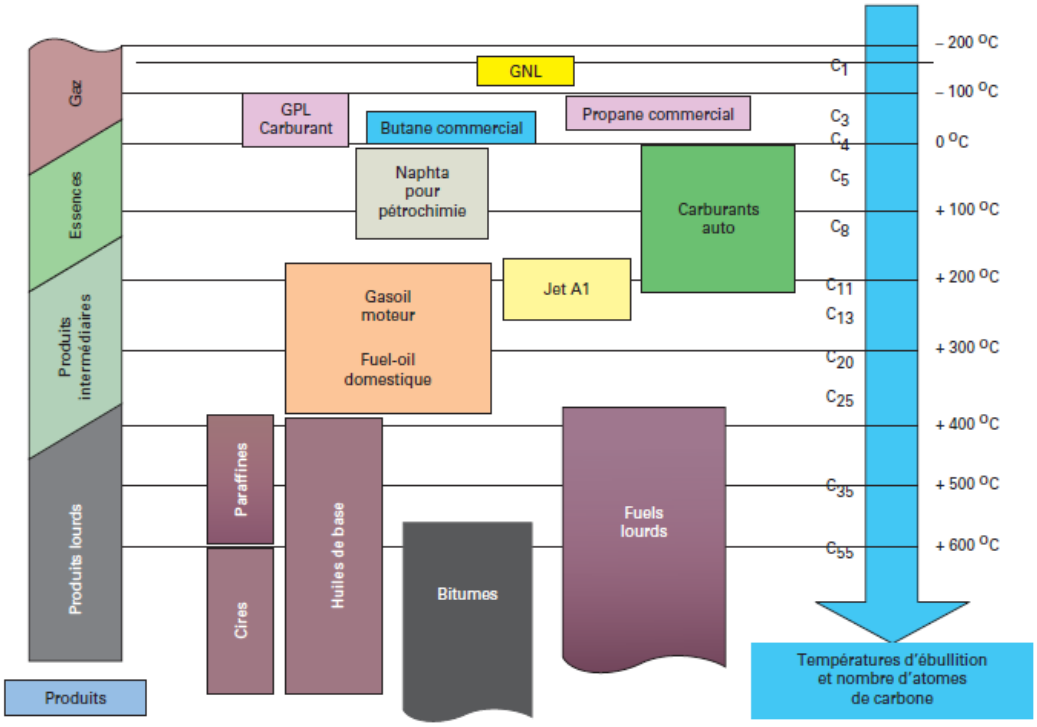


Figure I.4 : Les différentes coupes pétrolières en fonction de la longueur de la chaine de l'hydrocarbure [65]

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Comme mentionné dans la figure 3, la fraction « Saturés » du pétrole regroupe tous les alcanes linéaires, ramifiés et cycliques saturés. Ils sont très intéressants pour l'obtention de carburants essence, kérosène et diesel. Les paraffines hydrocarbonées font également partie des « Saturés ». La fraction « Aromatiques » regroupe toutes les molécules hydrocarbonées aromatiques qui sont très appréciées dans les carburants essences mais également très néfastes sur la qualité des carburants kérosènes et diesel. La catégorie « Résines » regroupe toutes les molécules, saturées ou non, possédant des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote ou le soufre. Ces molécules sont le plus souvent polaires et sont à l'origine de la plupart des propriétés interfaciales du pétrole (alcools, acides naphténiques) [66]. La famille des « Asphaltènes », quant à elle, est la fraction la plus lourde du brut pétrolier, insoluble dans les *n*-alcanes (*n*-pentane et *n*-heptane), et qui possède de nombreuses propriétés interfaciales. On lui attribue notamment une stabilisation forte des émulsions eau dans brut engendrées suite à la récupération et au transport du brut par pipeline.

Plusieurs méthodes existent pour déterminer la fraction SARA d'un brut (distillation, GC, HPLC…) ce qui implique que les résultats obtenus peuvent varier suivant la méthode utilisée. De plus, la fraction SARA peut être corrélée avec des facteurs chimiques ou physiques de l'huile pétrolière tels que sa densité API ou son taux de soufre, qui sont des données à prendre en compte pour l'étape de raffinage [67].

Au-delà de la fraction SARA, il est désormais possible d'obtenir une description beaucoup plus fine des composés chimiques présents au sein des huiles pétrolières grâce à la spectrométrie de masse haute résolution [68]. En effet cette technique d'analyse, mise au point initialement pour l'étude des distillats du pétrole [69], permet de définir une formule brute pour chaque espèce chimique ionisée détectée si la résolution est suffisamment bonne. Sur ce point, la spectrométrie de masse par résonance cyclonique ionique à transformée de Fourier (FT-ICR MS) possède une très haute résolution et permet l'étude de composés lourds et polaires suivant la source d'ionisation utilisée [70–72]. Le choix de cette source d'ionisation va permettre l'étude plus ou moins ciblée d'une certaine classe de composants du pétrole [73]. L'ionisation par électrospray (ESI), réalisée habituellement par addition à l'échantillon d'hydroxyde d'ammonium en mode négatif et d'acide formique en mode positif, permet de détecter les composés fortement polaires possédant des hétéroatomes tels que l'Oxygène, l'Azote ou le Soufre [74]. A l'inverse, la photo-ionisation à pression atmosphérique (APPI) réalisée par exposition de l'échantillon à des photons UV permet de discriminer toutes les molécules aromatiques [74].

Ces différentes analyses permettent d'obtenir, après traitements mathématiques de chaque pic du spectre de masse, des représentations de type Van Krevelen ou « double-bond equivalent » (DBE) permettant de discriminer la structure et l'abondance du composé chimique dans l'échantillon comme présenté sur la figure 5. Le diagramme de Van Krevelen est très utile pour comparer les composants possédant le même hétéroatome (par exemple l'Azote N) mais suivant des nombres d'atomes différents au sein de la molécule (N_1, N_2, N_3, … etc). Il est construit en projetant le ratio atomique d'hydrogène par rapport au carbone H/C en fonction du ratio atomique d'oxygène par rapport au carbone O/C. En fonction de la valeur de ces ratios, chaque molécule analysée dans l'échantillon correspond à un point du diagramme spécifique et peut être associée à un type particulier de molécule, dans la mesure où les valeur de ces ratios délimitent des régions qui leurs sont propres [75]. Le diagramme « Double-bond equivalent », qui représente le nombre d'insaturations en fonction du nombre de carbones de la molécule est également très utile pour donner une description structurale des composés analysés car le niveau d'insaturation peut directement renvoyer à des données de structures (par exemple un cycle benzénique correspond à un DBE de 4) [76].

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La finesse de l'analyse permet d'étudier une fraction particulière du pétrole mais aussi l'ensemble des fractions par recoupement des différentes mesures suivant les sources d'ionisation utilisées. Cette technique trouve une application directe dans le raffinage en vue de déterminer les huiles pétrolières économiquement valorisables ainsi que de détecter les composés problématiques pour la chaine de raffinage, notamment pour les catalyseurs de production, tels que les composés fortement azotés ou soufrés qui vont générer des NO_x et des SO_x lors de leur combustion.

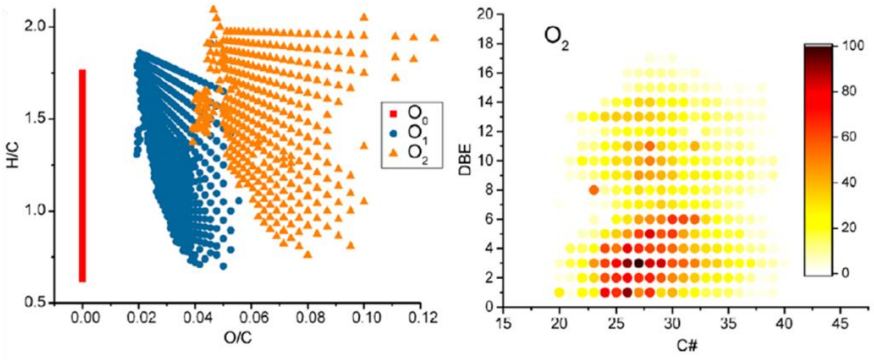


Figure I.5 : Diagramme de Van Krevelen (gauche) et « double-bond equivalent, classe O_2 » (droite) d'une huile pétrolière [77]

Concernant le raffinage du pétrole brut, la première étape consiste en un dessalement du brut pétrolier entrant suivi d'une distillation qui va séparer les différentes coupes pétrolières de la plus légère à la plus lourde. Hormis les coupes très légères tels que les gaz combustibles (méthane, éthane) et les gaz de pétrole liquéfiés (propane, butane) directement commercialisables, les autres coupes pétrolières vont devoir subir de nombreux traitements chimiques pour être valorisées sous forme de carburants ou d'intermédiaires de synthèse [65]. Ces traitements chimiques sont de trois grands types : les procédés permettant d'obtenir des essences à haut indice d'octane (RON), ceux transformant les coupes lourdes en coupes plus légères et ceux permettant une élimination du soufre des coupes pétrolières comme indiqué par la figure 6.

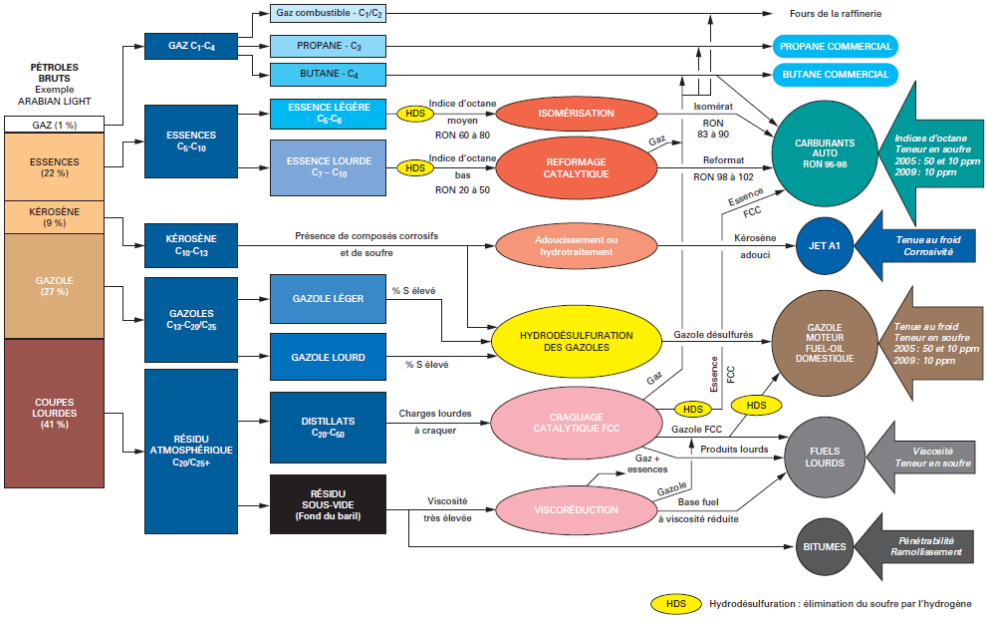


Figure I.6 : Schéma simplifié d'une unité de raffinage [65]

© 2020 Tous droits réservés.

1.1.3. Production, exploitation et consommation actuelle

En termes de demande en pétrole, 4622 millions de tonnes de pétrole, soit 97,8 millions de barils par jour ont été consommés en 2017, que cela soit pour les carburants, la pétrochimie ou la dépense énergétique. Cette consommation en pétrole présente aussi de grandes disparités autour du monde. En effet, la consommation par habitant calculée sur une année dépasse 2,5 tonnes de pétrole pour les Etats-Unis, le Canada ou encore l'Arabie Saoudite, alors qu'il est inférieur à 0,5 tonnes par habitant pour la majorité des pays d'Afrique et d'Asie, Chine comprise (figure 7).

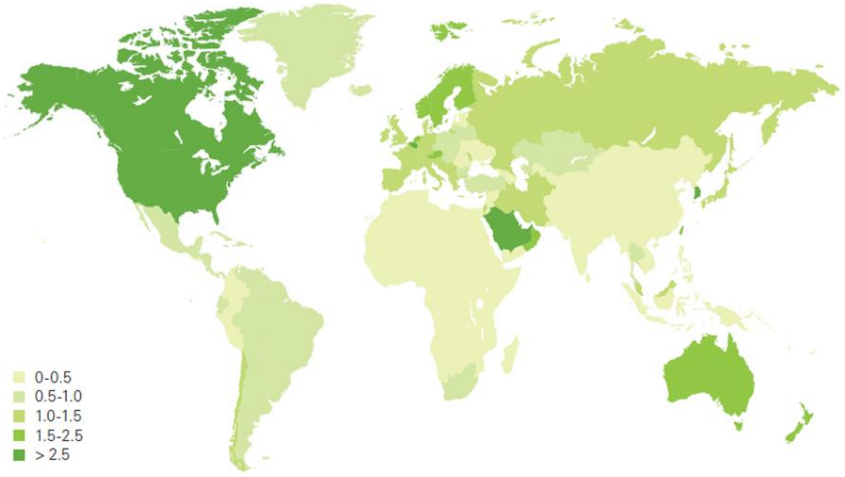


Figure I.7 : Consommation de pétrole par habitant en 2017 (tonnes) [59]

La production pétrolière, quant à elle, a augmenté de 0,6% en 2017 par rapport à 2016 avec une nette progression de la production pour les Etats-Unis (+690 000 barils/jour) et la Libye (+440 000 barils/jour). Néanmoins, certaines régions ont montré des baisses importantes de production telles que le Moyen-Orient avec l'Arabie Saoudite (-450 000 barils/jour) ou encore l'Amérique du Sud avec le Venezuela (-280 000 barils/jour). Depuis 1965, la production pétrolière répond bien à la consommation, même si la demande mondiale journalière en pétrole est légèrement supérieure à sa production depuis 1981 comme montré dans la figure 8.

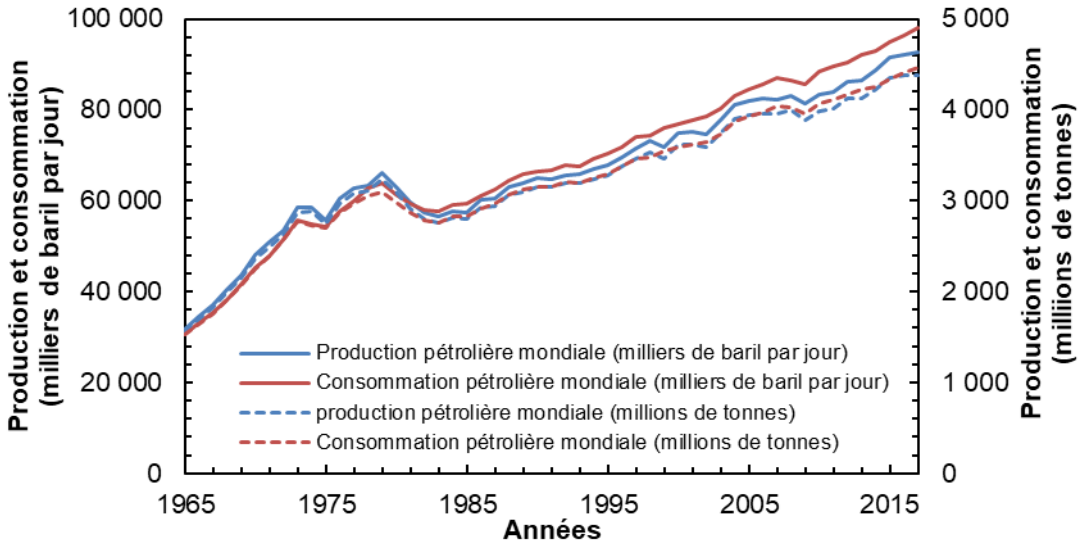


Figure I.8 : Evolution de la production et de la consommation pétrolière mondiale en fonction des années [59]

© 2020 Tous droits réservés.

Cette demande énergétique mondiale a augmenté de 2,2% en 2017, alors qu'elle avait déjà augmenté de 1,2% en 2016. C'est la plus forte augmentation depuis 2013 [59]. Les plus fortes augmentations de consommation sont celles du gaz naturel, des énergies renouvelables et du pétrole brut. La Chine reste, pour la 17ème année consécutive, le plus gros consommateur d'énergie avec 3,1% d'augmentation en 2017. La consommation liée au pétrole, quant à elle, a augmenté de 1,8% en 2017, soit 1,7 millions de barils en plus par jour. L'augmentation de consommation est en grande partie due à la Chine (+500 000 barils/jour) et aux Etats-Unis (+190 000 barils/jour). Ces chiffres indiquent que le pétrole reste une source énergétique majeure dont la part dans la consommation mondiale reste bien supérieure à d'autres sources d'énergies tels que le nucléaire ou le renouvelable comme le montre la figure 9.

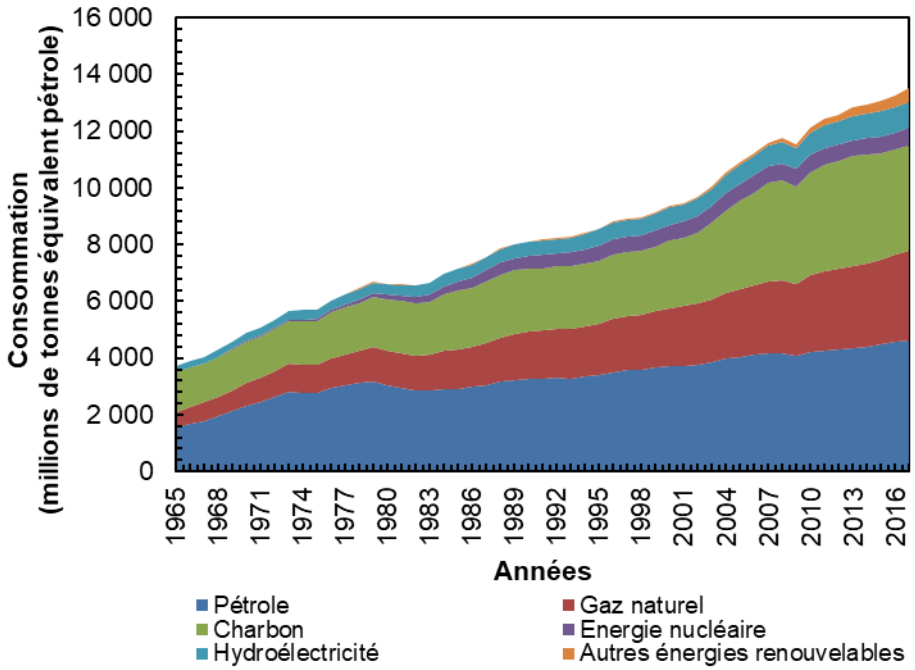


Figure I.9 : Evolution de la consommation énergétique mondiale par source en fonction des années [59]

En effet, si on excepte les chocs pétroliers de 1973 et de 1979 et la crise financière de 2008, la consommation énergétique mondiale des énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) ne cesse d'augmenter. Les parts du nucléaire et de l'hydroélectricité restent quant à elles constantes depuis la fin des années 80. On observe également une constante augmentation de la consommation liée aux autres énergies renouvelables depuis les années 2000, par la volonté des gouvernements actuels de limiter le réchauffement climatique. Le pétrole est néanmoins une énergie fossile qui, par définition, sera épuisée dans le futur de par sa très lente formation qui se réalise sur des millions d'années. Il convient donc d'évaluer les réserves de pétrole qui sont exploitées depuis les années 1880. Paradoxalement, les réserves de pétrole prouvées augmentent d'années en années grâce à l'amélioration des techniques d'extraction le plus souvent (détection de nappes plus profondes, forages plus performants et amélioration du rendement de l'extraction) comme montré sur la figure 10. Cet accroissement des réserves en pétrole est également dû à l'exploitation de pétroles non conventionnels tels que le pétrole de schiste aux Etats-Unis ou celui issu des sables bitumineux au Canada [78]. Actuellement, les réserves prouvées sont à hauteur de 1697 milliards de barils en l'état actuel des techniques d'extraction et de traitement. Ces réserves restent globalement constantes depuis 2013 et seraient suffisantes pour les 50 prochaines années de production et de consommation, si elles suivent les chiffres de 2017. Cependant, le fait que ces réserves n'ont pas augmenté depuis 2013 rend compte d'une certaine limite technologique à l'exploitation du pétrole et qui, a fortiori, repose le problème de sa pérennité.

© 2020 Tous droits réservés.

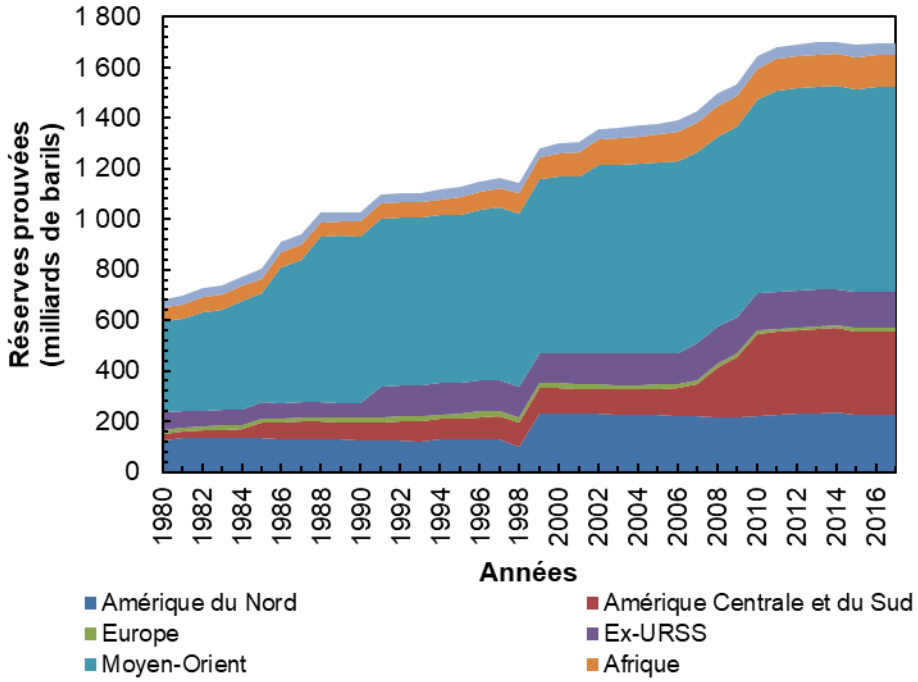


Figure I.10 : Réserves prouvées en pétrole selon les régions du monde en fonction des années [59]

C'est dans cette optique que s'inscrit la démarche d'« Enhanced Oil Recovery » (EOR) en vue d'augmenter significativement les réserves pétrolières accessibles. Actuellement, seulement 35% du brut est extrait en moyenne d'un réservoir pétrolier, ce qui signifie que pour un baril extrait, deux sont laissés au fond du puits. La technologie EOR a pour but d'augmenter ce rendement d'extraction par l'emploi de méthodes physico-chimiques ou biologiques. Selon les estimations, l'amélioration du rendement d'extraction permettrait d'accroitre la récupération de 20 à 40% [79–81]. Une telle efficacité d'extraction entrainerait une multiplication par trois des réserves estimées, en plus de celles considérées comme « épuisées » selon le mode d'extraction classique. Dans la suite, seules les techniques EOR par voie chimique seront abordées. Il existe par ailleurs beaucoup d'axes d'amélioration de l'industrie pétrolière non essentiellement tournés vers l'extraction mais également vers le raffinage avec la séparation efficace de l'eau et du pétrole en entrée de raffinerie, l'amélioration continue des catalyseurs, et le traitement de plus en plus développé des bruts lourds.

1.2. Analyse bibliométrique de l'EOR chimique

1.2.1. Bibliométrie générale (1975-2017)

La récupération améliorée du pétrole ou « Enhanced oil recovery » a été développée essentiellement à la suite des chocs pétroliers de 1973 et 1979, même si déjà en 1927 Atkinson [5] et Uren *et al.* [4] stipulent que l'injection de solutions aqueuses amphiphiles permettraient d'améliorer le rendement d'extraction en pétrole. La publication d'ouvrages scientifiques liés à l'EOR (1975) est donc bien postérieure à d'autres études basées sur des molécules intrinsèques du pétrole telles que les asphaltènes (1902) ou les acides naphténiques (1905). Cette publication tardive dans le domaine EOR est due au fait qu'avant 1973, le pétrole était une ressource abondante et facilement disponible, ne nécessitant pas d'amélioration technologique particulière.

© 2020 Tous droits réservés.

A la suite du choc pétrolier, Américains et Occidentaux prirent conscience de leur forte dépendance au pétrole et donc aux pays producteurs du Moyen-Orient, et entamèrent un programme réduisant cette dépendance dans lequel s'est inscrit l'EOR (Figure 11). L'intérêt de l'EOR chimique dépend essentiellement du prix du baril puisque cette technologie nécessite l'emploi de produits chimiques, en particulier de tensioactifs, qui ont un coût non négligeable. Elle n'est donc compétitive que lorsque le prix du baril est élevé, *cad* lorsque la plus-value dégagée permet de dépasser les coûts de production. Le nombre de publications d'ouvrages scientifiques liés à l'EOR selon les années suit également cette tendance avec des hausses et des baisses fortement indexées sur les fluctuations du prix du baril (figure 12). Les résultats des figures 11 et 12 ont été obtenus via la base de données SciFinder®.

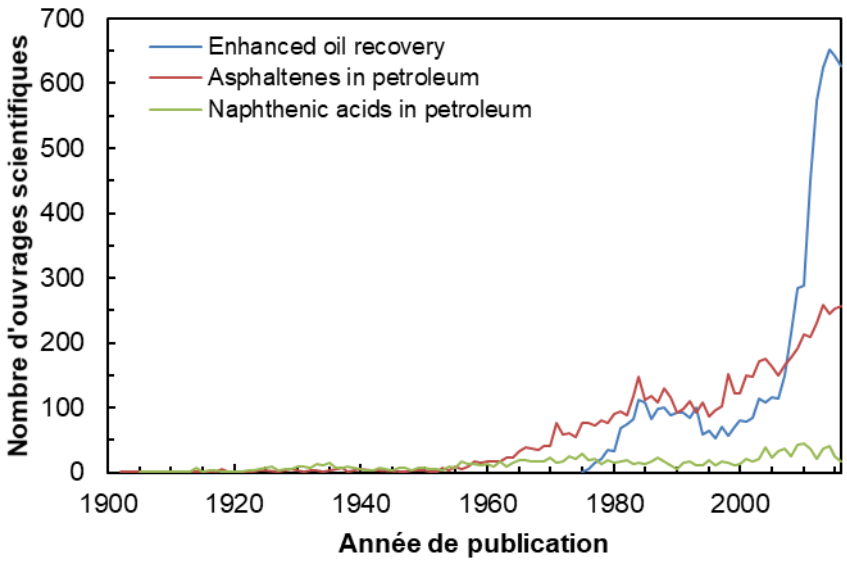


Figure I.11 : Evolution du nombre d'ouvrages scientifiques liés à l'EOR, aux Asphaltènes et aux acides naphténiques en fonction des années (mots-clés utilisés définis par la légende avec SciFinder®)

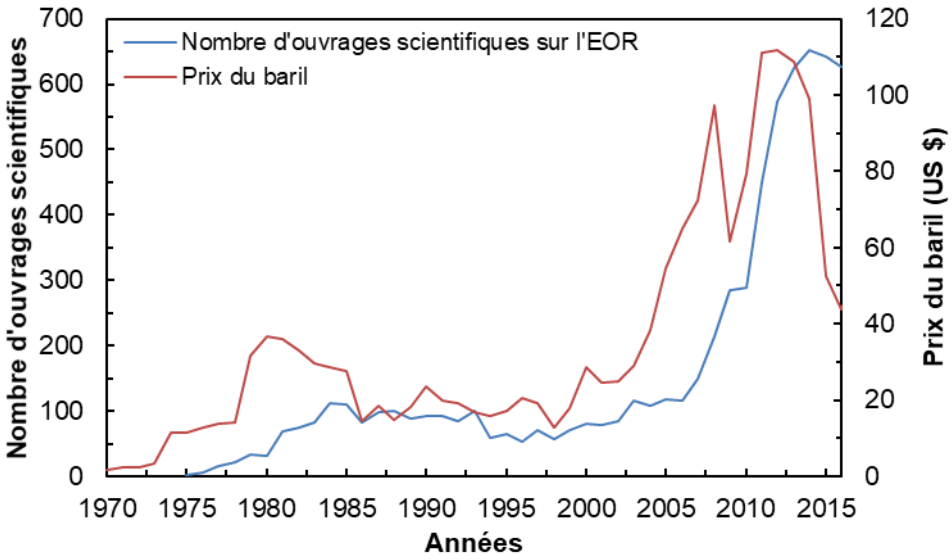


Figure I.12 : Corrélation entre le nombre d'ouvrages scientifiques sur l'EOR et le prix du baril (mots-clés utilisés « Enhanced oil recovery » avec SciFinder®)

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La bibliographie liée à l'EOR se partage en grande majorité entre publications scientifiques (y compris revues scientifiques) et brevets industriels (figure 13). Les publications scientifiques liées à l'EOR commencent à paraitre à partir de 1975, et leur nombre atteint un plateau entre 1985 et 2005 avec en moyenne 60 publications par an. A partir de 2005, un regain d'intérêt certain pour l'EOR apparait, dû à la flambée du prix du baril qui passe de 29$ à 97$ de 2000 à 2008 suite à la spéculation des marchés sur le pétrole et l'appauvrissement des ressources. Le nombre de publications scientifiques passe alors de 71 publications en 2000 à 225 publications en 2010 pour finalement culminer à 541 publications en 2017. Le nombre de publications au fil des années traduit un intérêt constant des auteurs pour l'EOR (notamment entre 1985 et 2005) qui est également influencé par les bouleversements pétroliers à l'échelle mondiale. A l'inverse des publications, les brevets déposés ne suivent que le prix du baril. En effet, le nombre de brevets déposés augmente à partir de 1975 pour revenir au plus bas en 1995 avec une moyenne de 30 brevets déposés par an. A partir de 2005, l'envolée du prix du baril entraine une augmentation du nombre de brevets déposés qui passe de 7 à 124 brevets par an entre 2005 et 2015. Les brevets sont donc fortement liés à la conjoncture mondiale du pétrole et aux enjeux industriels. Enfin, on peut également noter la présence de livres sur le sujet, très peu nombreux et de l'ordre de 3 livres édités par an sur la période 1975-2017. Les résultats de la figure 13 ont été obtenus via la base de données SciFinder®.

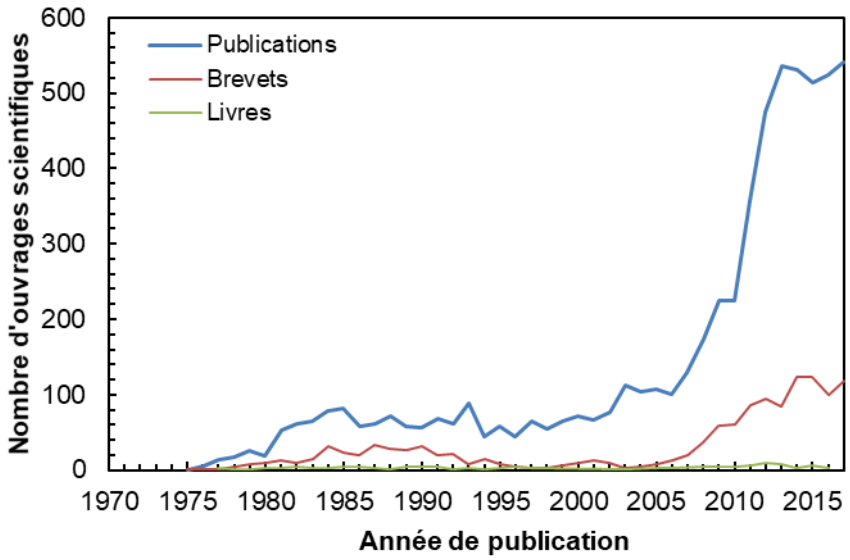


Figure I.13 : Evolution du nombre de publications, brevets et livres traitant de l'EOR en fonction des années (mots-clés utilisés « Enhanced oil recovery » avec SciFinder®)

1.2.2. Bibliométrie par corporation (2000-2016)

Au niveau des publications scientifiques, les universités restent les principaux pourvoyeurs de publications comme en témoigne la figure 14 qui présente les 49 universités qui ont publié le plus sur l'EOR entre 2000 et 2016. On retrouve en tête la *China University of petroleum* qui est un rassemblement d'universités différentes permettant de cumuler une impressionnante quantité de publications (225 publications au total). Elle est suivie par *the university of Texas at Austin* qui est la référence dans le domaine EOR (87 publications). La troisième place est tenue par la *Chinease Academy of sciences* (72 publications). A noter qu'aucune entreprise ne se trouve dans ce classement car le brevet est préféré d'un point de vue industriel. Du coté des brevets déposés, le leader mondial reste la République Populaire

© 2020 Tous droits réservés.

de Chine avec son regroupement d'entreprises pétrolières d'états (152 brevets déposés). La seconde place est occupée par la *Shell Oil Company* qui est une des grandes entreprises pétrolières privées avec 107 brevets déposés entre 2000 et 2016. La troisième place est tenue par les entreprises pétrolières américaines (77 brevets déposés). Dans ce classement sont présentes différentes entreprises telles que des entreprises pétrolières (*Shell Oil Company*, *Bp Exploration*, *Total*) mais également des entreprises de services dans le domaine pétrolier (*Schlumberger*, *Chevron*, *Baker Hughes*, *Halliburton*), des fournisseurs de produits chimiques (*BASF*, *Solvay*, *Sasol*, *Dow*, *Huntsman*) ainsi que des instituts et des universités (*IFP Energies Nouvelles*). La figure 15 présente le classement du nombre de brevets déposés par entreprises entre 2000 et 2016. Les résultats des figures 14 et 15 ont été obtenus via la base de données SciFinder®.

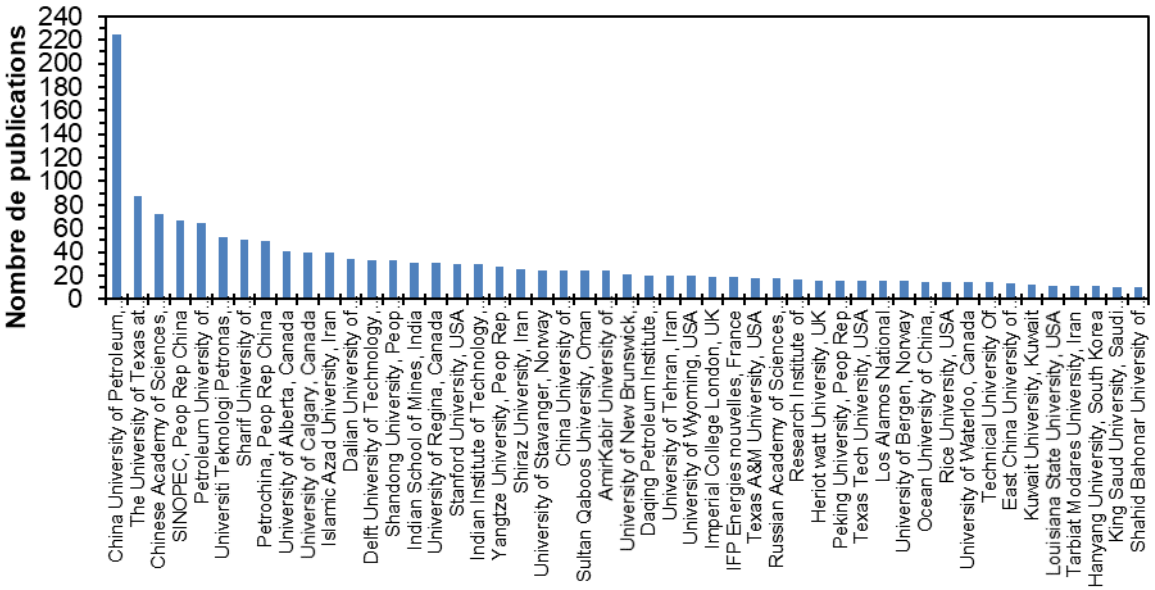


Figure I.14 : Nombre de publications sur l'EOR par université entre 2000 et 2016 (mots-clés utilisés « Enhanced oil recovery » avec SciFinder®)

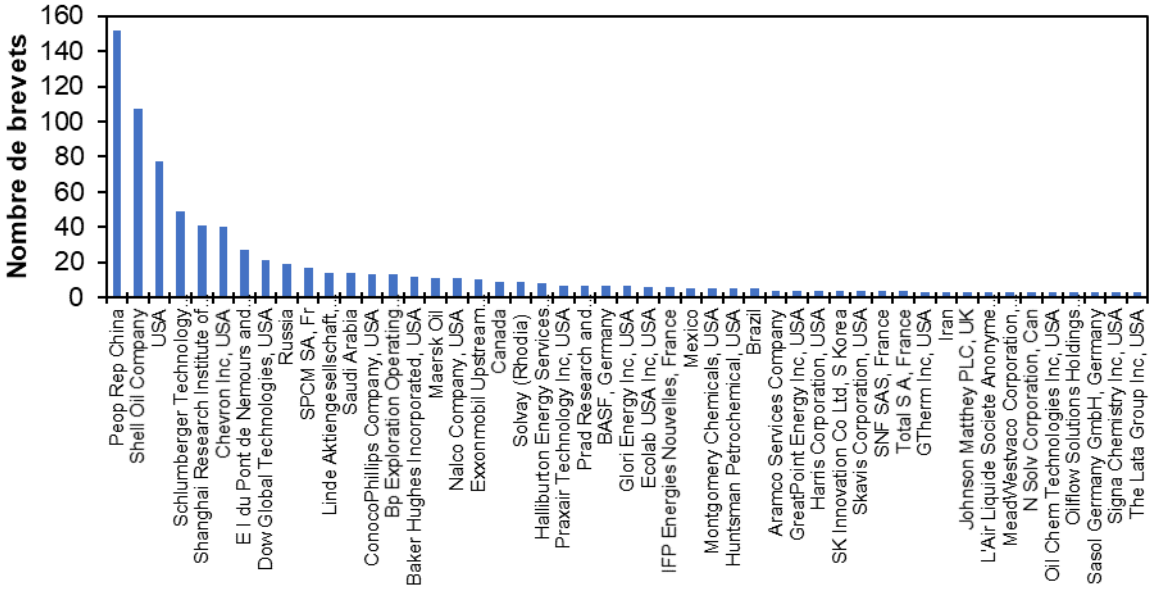


Figure I.15 : Nombre de brevets déposés sur l'EOR par corporations entre 2000 et 2016 (mots-clés utilisés « Enhanced oil recovery » avec SciFinder®)

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

1.2.3. Bibliométrie par auteur (2000-2016)

De la même façon que pour les universités et entreprises, il est possible de lister le nombre de publications et de brevets par auteur dans le but de mettre en avant les auteurs de référence dans le domaine de l'EOR chimique (figures 16 et 17). Comme montré par ces figures, *George Hirasaki* est un auteur de référence pour les publications et revues avec 23 publications entre 2000 et 2016, de même que *Gary Pope* pour les brevets avec 30 brevets déposés durant cette période. A l'inverse des corporations, les auteurs publient aussi bien des brevets que des publications et travaillent à l'université comme *George Hirasaki* en partie et *Gary Pope* ainsi que dans le milieu industriel comme *Julian Richard Barnes* (*Shell Oil Company*) et *Maurice Bourrel* (*Total SE*). Les résultats des figures 16 et 17 ont été obtenus via la base de données SciFinder®.

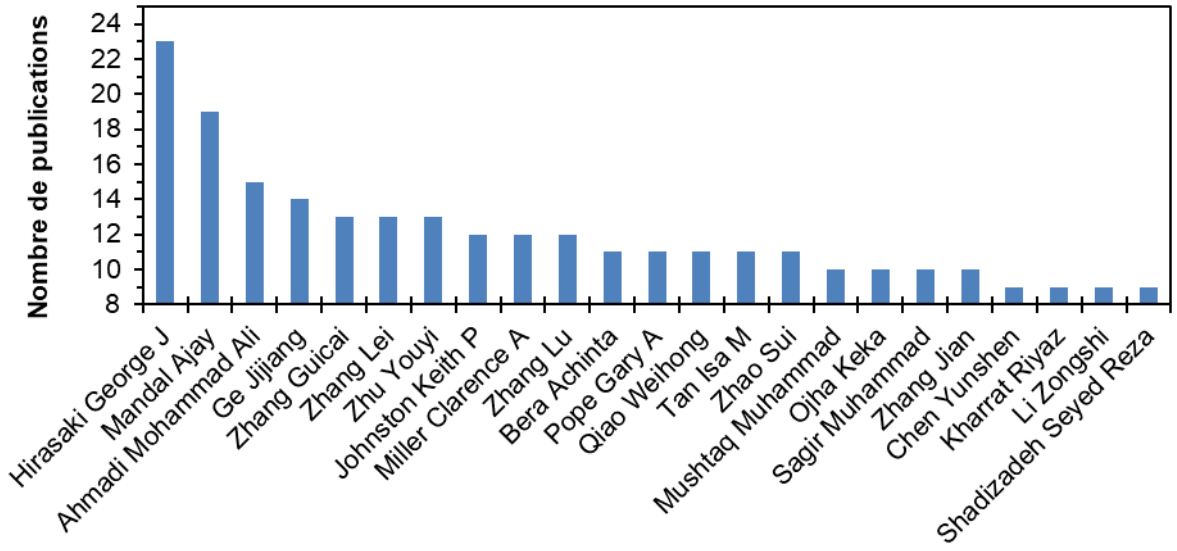


Figure I.16 : Nombre de publications par auteur entre 2000 et 2016 (mots-clés utilisés « Surfactant for enhanced oil recovery » avec SciFinder®)

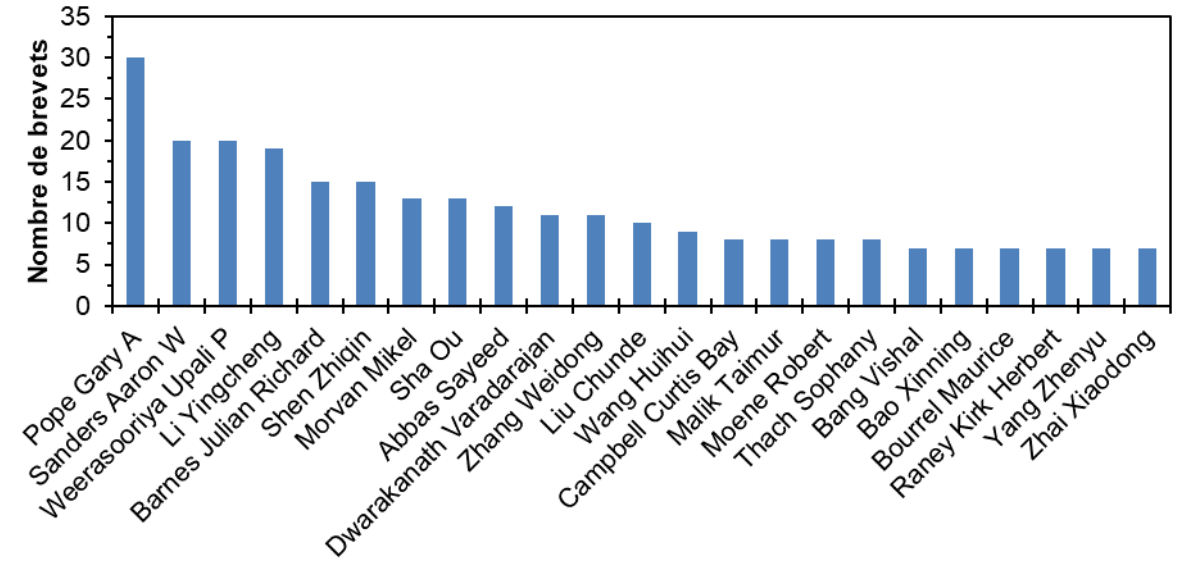


Figure I.17 : Nombre de brevets déposés par auteur entre 2000 et 2016 (mots-clés utilisés « Surfactant for enhanced oil recovery » avec SciFinder®)

© 2020 Tous droits réservés.

1.2.4. Cartes conceptuelles de l'EOR chimique (2000-2017)

Les cartes conceptuelles permettent de représenter la bibliographie de manière graphique par association des mots-clés les plus liés à un sujet principal. Une telle carte permet de représenter les liens entre les différents mots-clés ainsi que leurs importances vis-à-vis du sujet initial. La carte intègre aussi le degré d'association de chaque mot-clé avec le sujet principal et les autres mots-clés environnant via la proximité graphique sur la carte. En d'autres termes, plus un mot-clé sera proche d'un autre, plus il y sera associé dans la bibliographie. Cet outil permet une visualisation rapide de la bibliographie relative à une période donnée sur un sujet scientifique donné, et peut renseigner sur les évolutions de ce sujet lors de cette période. Les cartes conceptuelles établies ont été obtenues à partir de deux bases de données différentes : Scopus® pour les publications (2769 références) et Scifinder® pour les brevets (511 références) sur la période allant de 2000 à 2017. Le traitement des données a été réalisé par le logiciel OpenRefine® et les cartes ont été construites avec le logiciel VOSViewer®. La figure 18 présente la carte conceptuelle obtenue en considérant les publications entre 2000 et 2017.

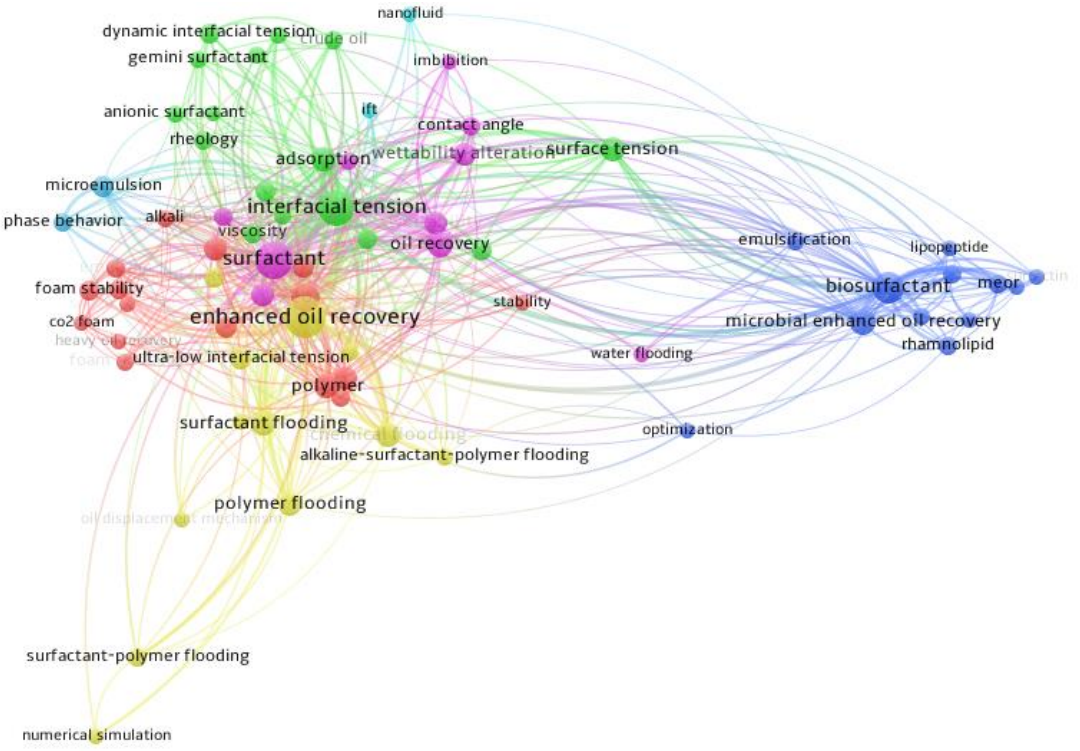


Figure I.18 : Carte conceptuelle des publications entre 2000 et 2017 (mots-clés utilisés « Surfactant for enhanced oil recovery » avec la source Scopus® en considérant 70 mots-clés affichés)

Cette carte présente tout un pôle associé à la récupération améliorée classique avec mention des procédés SP et ASP, des tensioactifs, de la tension interfaciale avec les microémulsions ainsi que le comportement de phase. Il y a également une deuxième partie, plus excentrée du sujet principal mais qui lui est très liée, traitant de la récupération améliorée par voie microbienne avec la notion de bio-tensioactif. Cette variante de l'EOR, qualifié de MEOR, correspond à la tendance verte qui caractérise le milieu scientifique depuis les années 2000. Il y a également présence de la simulation numérique dans le cadre EOR qui reste pour le moment assez minoritaire par rapport aux autres travaux. La figure 19 présente la carte conceptuelle associée aux brevets déposés entre 2000 et 2017.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

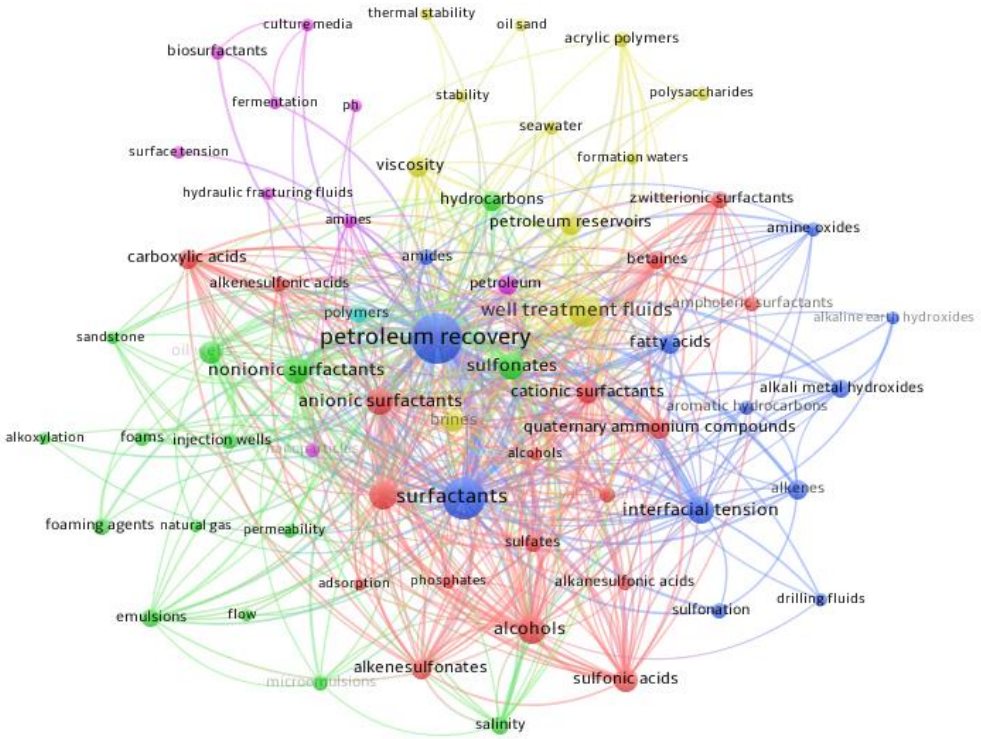


Figure I.19 : Carte conceptuelle des brevets déposés entre 2000 et 2017 (mots-clés utilisés « Surfactant for enhanced oil recovery » avec la source SciFinder® en considérant 70 mots-clés affichés)

A l'inverse des publications, la partie bio-tensioactif est beaucoup plus réduite pour les brevets car cette notion n'est pas encore la plus développée dans le milieu industriel. On retrouve ici des notions propres à l'EOR chimique classique telles que la tension interfaciale et l'emploi de tensioactifs fortement associés au cœur du sujet. En effet, contrairement à la carte précédente (figure 18), celle des brevets est plus centrée et groupée autour du cœur du sujet. Une grande importance est accordée aux différents tensioactifs, dans la mesure où le développement de nouvelles formulations de tensioactifs reste le cœur de la recherche industrielle en EOR chimique.

Il est également possible au lieu de créer une carte conceptuelle de mots-clés, de faire apparaitre les auteurs publiant le plus sur un même sujet. La carte devient alors un outil intéressant pour présenter les interconnections entre les équipes de recherche. Il est ainsi possible de voir quels sont les auteurs ayant travaillé ensemble pendant une certaine période sur un sujet particulier. Elle devient aussi également un moyen de vérification de la bibliographie entreprise en indiquant par exemple si un auteur important sur le sujet n'a pas été considéré. La figure 20 présente la carte conceptuelle associée aux principaux auteurs ayant publiés et brevetés entre 2000 et 2017.

© 2020 Tous droits réservés.

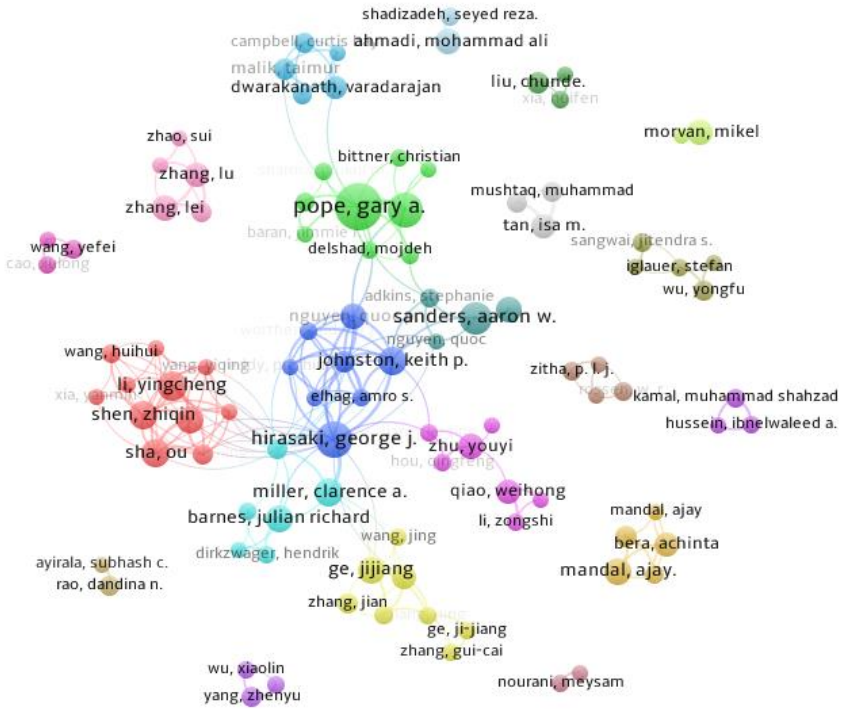


Figure I.20 : Carte conceptuelle des auteurs ayant publiés et brevetés entre 2000 et 2017 (mots-clés utilisés « Surfactant for enhanced oil recovery » avec la source SciFinder® en considérant 100 auteurs affichés)

Comme déjà explicité dans la bibliométrie, on retrouve les acteurs clés du sujet EOR tels que *Gary Pope*, *George Hirasaki*, *Aaron Sanders* ou encore *Julian Richard Barnes*. La carte permet également de renseigner sur les liens existants entre ces auteurs. *Julian Richard Barnes* semble collaborer avec *George Hirasaki* tandis que *Gary Pope* reste plus proche de *Aaron Sanders*. Cette carte va également permettre d'aiguiller la bibliographie vers les auteurs les plus investis dans le sujet de manière à la traiter efficacement. En définitive, les cartes conceptuelles restent un moyen visuel élégant de prendre du recul sur un sujet tant sur les notions scientifiques associées que sur les chercheurs investis.

1.3. Physico-chimie des systèmes SOW appliquée à L'EOR chimique

1.3.1. Principe de l'EOR chimique

L'EOR Chimique consiste à injecter dans le réservoir des fluides visqueux de faible tension interfaciale avec l'huile pétrolière, en vue d'améliorer son rendement d'extraction. L'abaissement de tension interfaciale est assuré par l'addition de molécules tensioactives à l'eau d'injection [8]. Ces molécules ont la propriété de s'adsorber à l'interface de deux liquides immiscibles mais également aux interfaces solide-liquide et liquide-air [82]. Les tensioactifs possèdent une partie hydrophobe - ayant une affinité pour l'huile - constituée généralement d'une chaine hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, et une partie hydrophile - ayant une affinité pour l'eau - constituée d'une tête ionique (sulfate, sulfonate, phosphate, carboxylate) avec son contre-ion (sodium, potassium) ou non-ionique (éthoxylés, sucres…) [83]. Des exemples de tensioactifs courants sont le Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS) pour les ioniques et les alcools éthoxylés, abréviés C_iE_j, pour les non-ioniques (figure 21).

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Cette double affinité pour les phases aqueuses et huileuses confère aux tensioactifs de nombreuses propriétés amphiphiles et interfaciales telles que l'agrégation colloïdale avec formation de micelles dans l'eau et de microémulsions dans des systèmes eau/huile [82], la solubilisation de composés organiques dans l'eau et vice-versa [84] ainsi que la diminution de la tension interfaciale entre deux liquides [85].

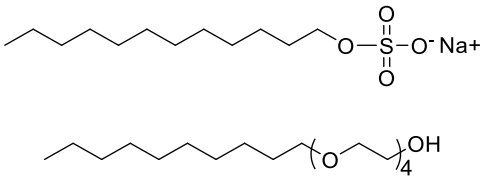


Figure I.21 : Structures du SDS et d'un C_iE_j, le $C_{10}E_4$

La diminution de la tension interfaciale est le facteur capital de réussite pour l'application EOR. En effet, à la suite des récupérations primaire et secondaire, ce sont les forces capillaires qui retiennent l'huile pétrolière dans la roche de façon physiquement irréversible pour des tensions interfaciales Eau-Huile classiques (de l'ordre de 10 à 30 mN/m), dans des pores de l'ordre du micromètre. Pour récupérer l'huile piégée dans ces pores, en appliquant une différence de pression raisonnable, il est impératif d'abaisser la tension interfaciale entre l'eau et l'huile pétrolière jusqu'à 10^{-3} mN/m (figure 22, Eq. 3) [8].

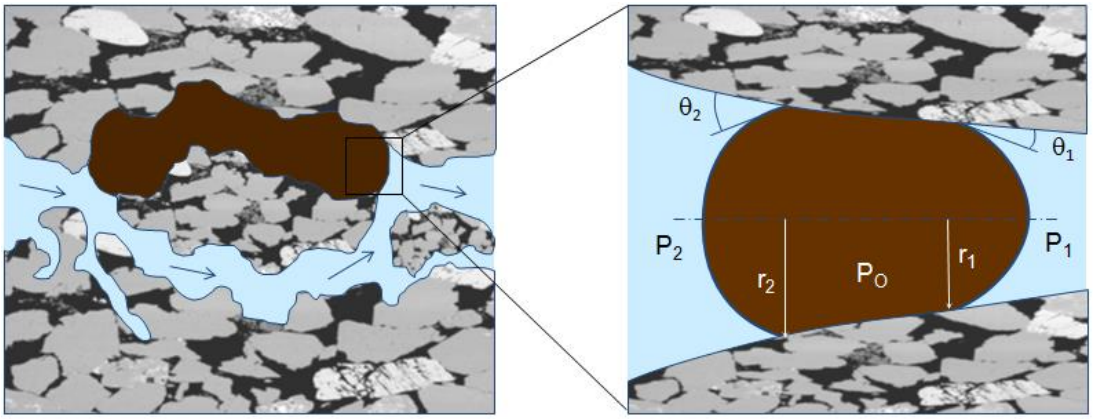


Figure I.22 : Schéma du piégeage de l'huile pétrolière au sein des pores d'une roche par les forces capillaires

$$P_1 - P_0 \approx \frac{2\gamma}{r_1} \text{ et } P_2 - P_0 \approx \frac{2\gamma}{r_2} \text{ d'où } \Delta P = P_2 - P_1 \approx 2\gamma\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) \quad (I.3)$$

Les tensions interfaciales ultra-basses requises ($\gamma \approx 10^{-3}$ mN/m), nécessitent de formuler des systèmes capables de former des microémulsions de type WIII. Ces systèmes particuliers ne s'obtiennent que dans des conditions opératoires précises qui peuvent varier fortement en fonction de la phase aqueuse, de la phase huileuse et du type de tensioactifs choisi [84]. Les microémulsions de type WIII sont organisées en micro-domaines bicontinus d'eau et d'huile parfaitement miscibles présentant de nombreux avantages pour l'application dans le cadre EOR [86]. Elles feront l'objet d'une description plus précise dans la suite de ce chapitre.

L'idée d'ajouter des tensioactifs à l'eau d'injection pour améliorer la récupération en pétrole n'est pas nouvelle comme décrit par Uren *et al.* en 1927. A cette époque, il est déjà prouvé que la baisse de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile entraine une nette augmentation du pourcentage d'extraction en pétrole [4].

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

L'eau est injectée via plusieurs puits injecteurs qui vont acheminer la solution de tensioactifs dans le réservoir, vers le pétrole retenu au sein de la roche poreuse. Le mélange est ensuite récupéré au puits producteur (figure 23). L'huile pétrolière est finalement séparée de l'eau d'extraction via divers procédés physiques et chimiques.

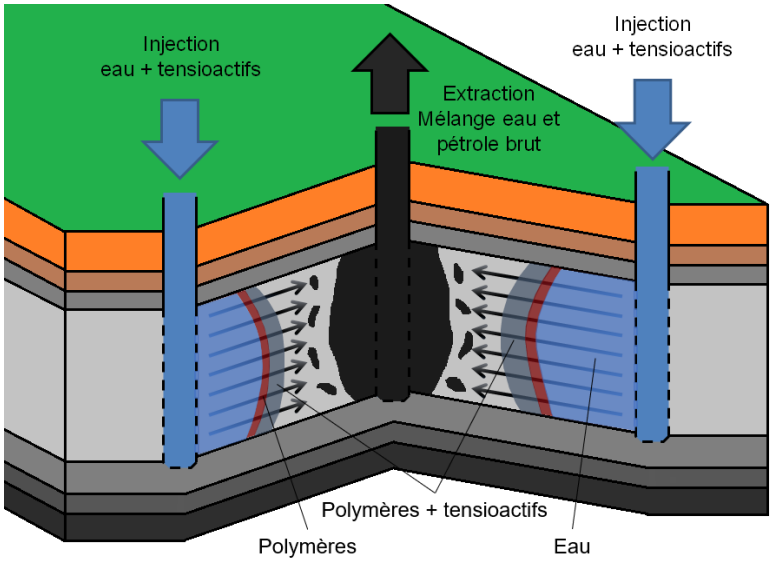


Figure I.23 : Schéma récapitulatif de l'extraction du pétrole brut par voie EOR chimique

En pratique, les tensioactifs ne sont pas ajoutés seuls mais en mélange avec des polymères de manière à pouvoir assurer un balayage homogène du réservoir. Il s'agit du procédé SP (Surfactant Polymer) qui permet d'assurer un contrôle de la mobilité des fluides injectés et une réduction des chemins préférentiels de la solution aqueuse à travers la roche (figure 24). Pour ce faire, une solution de tensioactif et de polymères de viscosité donnée dépendante de la nature de l'huile et de la roche du réservoir est d'abord injectée suivie d'une solution de polymère de viscosité importante et de l'eau dans le but d'assurer un balayage homogène des fluides d'extraction au travers du réservoir [8]. Cela nécessite une bonne compatibilité des tensioactifs sélectionnés avec les polymères ajoutés [87]. Dans la suite de ce travail, les polymères ne seront pas discutés, et il ne sera fait mention que de l'influence des tensioactifs sur l'huile pétrolière dans le cadre EOR.

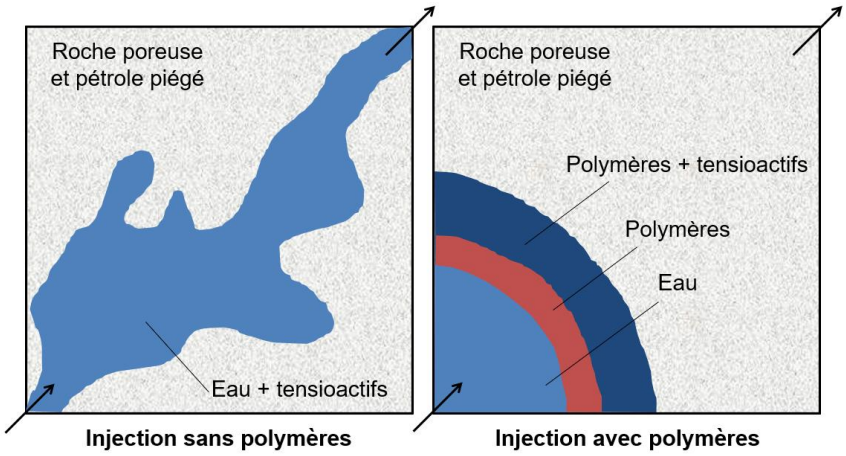


Figure I.24 : Influence de l'ajout de polymères sur le balayage homogène du puits pétrolier

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Il existe également un second procédé nommé ASP (Alkali Surfactant Polymer) qui consiste en un ajout d'une base faible (Na_2CO_3, NH_3) ou forte (NaOH, KOH) à l'eau d'injection. Ce procédé peut améliorer significativement le rendement d'extraction, comme déjà souligné en 1927 par Atkinson [5]. En milieu basique, des tensioactifs présents naturellement au sein du brut (acides naphténiques et asphaltènes) sont révélés et participent à la diminution de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile pétrolière [45]. Ces molécules tensioactives présentes *in situ* dans le brut pétrolier vont entrainer une action complémentaire avec les tensioactifs synthétiques ajoutés via l'eau d'injection en diminuant d'autant plus la tension interfaciale [84,88]. Leurs effets sur la récupération améliorée est très difficile à prévoir dans la mesure où les huiles pétrolières ne possèdent pas les mêmes quantités et les mêmes types de tensioactifs naturels. Plus de précision sur les acides naphténiques et les asphaltènes seront données dans les prochains chapitres.

1.3.2. Bases physicochimiques de l'EOR chimique

1.3.2.1. La tension interfaciale

La tension interfaciale est définie comme étant la force par unité de longueur nécessaire pour créer de manière réversible une nouvelle surface entre deux fluides non miscibles dans des conditions données de température et de pression [85]. La tension interfaciale est donc homogène à une énergie par unité de surface et peut être exprimée de la façon suivante :

$$\gamma = \frac{F}{L} = (\frac{\partial G}{\partial A})_{P,T} \qquad (I.4)$$

où F, L, dA, dG, P et T correspondent respectivement à la force, la longueur, l'unité de surface, l'unité d'énergie, la pression et la température.

De manière générale, plus la non-miscibilité entre deux liquides est importante, plus la tension interfaciale entre ces deux liquides sera élevée car ils auront tendance à diminuer leurs interfaces de contact. Inversement, plus la miscibilité entre deux liquides est importante, plus la création d'interface sera aisée et plus la tension interfaciale sera basse.

Dans la majorité des cas, on considère une interface entre une phase aqueuse et une phase huileuse. La tension interfaciale diminue avec l'augmentation de polarité de la phase huile, qui est classiquement déterminée par mesure de la constante diélectrique de l'huile [89]. Une baisse de la tension interfaciale est également obtenue en présence de tensioactifs, qui vont dans certaines conditions particulières, permettre d'obtenir des tensions interfaciales ultra-basses [86].

1.3.2.2. Effet de la température et de la salinité sur les tensioactifs

Augmenter la salinité de la solution aqueuse a pour effet de diminuer l'activité de l'eau, et donc a fortiori, l'affinité du tensioactif pour l'eau [90]. L'augmentation de la force ionique a également pour effet d'augmenter l'écrantage des charges ioniques des tensioactifs par les ions libres en solution. L'ajout de sel entraine donc une diminution de l'hydrophilie du tensioactif. Cette diminution d'hydrophilie est plus marquée pour les tensioactifs ioniques que pour les non-ioniques, du fait de l'écrantage des charges, comme présenté en figure 25.

© 2020 Tous droits réservés.

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

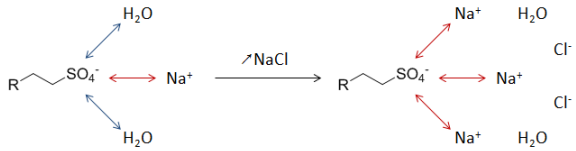


Figure I.25 : Ecrantage des tensioactifs anioniques de type sulfate suite à l'ajout de sel

L'effet de la température, quant à elle, est beaucoup plus dépendant du type de tensioactif utilisé. Pour les tensioactifs ioniques, l'augmentation de température accroit la dissociation des paires d'ions du fait du mouvement brownien et rend ainsi le tensioactif plus hydrophile. Dans le cas des tensioactifs non ioniques éthoxylés et propoxylés, l'inverse est observé, l'agitation thermique contribue à détruire les liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et la partie hydrophile du tensioactif comme illustré en figure 26. L'hydrophilie d'un tensioactif non ionique éthoxylé ou propoxylé diminue donc lors d'une élévation de température.

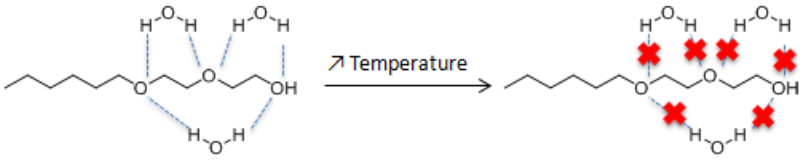


Figure I.26 : Influence de la température sur un tensioactif non ionique éthoxylé

1.3.2.3. Les émulsions pétrolières

Les émulsions sont des systèmes dispersés hors équilibre comportant deux phases liquides non miscibles appelés phase aqueuse (E) et huileuse (H) qui ne sont pas thermodynamiquement stables mais qui sont, le plus souvent, stabilisés dans le temps notamment grâce à l'ajout d'un tensioactif [82]. L'émulsion se matérialise par la dispersion de gouttelettes d'un liquide immiscible (phase dispersée) dans un autre (phase continue) avec une taille de gouttelettes entre 1 et 50µm et obtenue via une agitation mécanique [90]. Le tensioactif ajouté permet de stabiliser les gouttelettes de phase dispersée dans la phase continue via différents mécanismes de répulsion par voie électrostatique (ioniques) et stérique (non ioniques) le plus souvent.

Il existe deux grands types d'émulsions : l'émulsion Huile dans Eau (H/E) et l'émulsion Eau-Huile (E/H). On peut obtenir l'une ou l'autre suivant en particulier le rapport Eau-Huile et d'autres facteurs liées à l'agitation tels que la position de l'agitateur ou la vitesse de cisaillement [91]. Si le rapport Eau-Huile est proche de l'unité, la courbure de l'interface des gouttelettes est dirigée par la règle de Bancroft qui stipule que la phase dans laquelle le tensioactif est le plus soluble est la phase continue de l'émulsion [92,93]. Dans le cas d'un rapport Eau-Huile très éloigné de l'unité, la tendance est que la phase ayant la fraction volumique la plus élevée reste la phase continue de l'émulsion comme explicité par la règle d'Ostwald [94]. L'influence de la viscosité des phases est également à prendre en compte dans la mesure où la phase la plus visqueuse est souvent favorisée en tant que phase dispersée [95].

La nature de l'émulsion va dépendre de la compétition entre ces différents facteurs. Il est également possible dans certaines conditions de former des émulsions plus complexes appelées émulsions multiples dans lesquelles on obtient une dispersion de gouttelettes de phase continue dans les gouttelettes initiales de phase dispersée (figure 27). On peut obtenir ainsi des émulsions Eau dans Huile dans Eau (E/H/E) ou Huile dans Eau dans Huile (H/E/H).

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

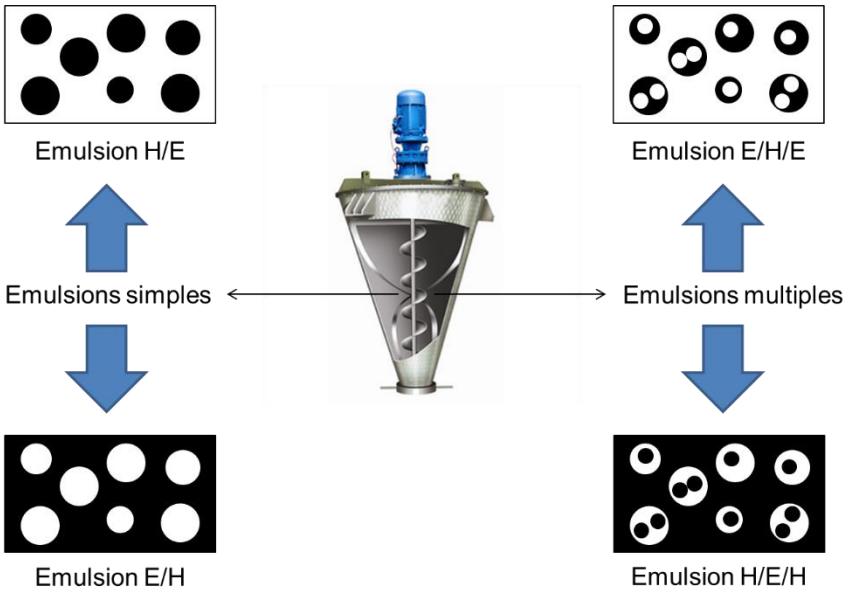


Figure I.27 : Représentation des différentes morphologies d'émulsions

Dans l'industrie pétrolière, la majorité des émulsions sont obtenues en sortie d'extraction et dans les opérations de transfert. Elles sont également formées au cours de la première étape de traitement en raffinerie (dessalage). Ces émulsions sont généralement de nature E/H du fait des tensioactifs endogènes du brut (asphaltènes et acides naphténiques) qui sont fortement lipophiles et stabilisent ces systèmes [66]. La séparation rapide des phases par déstabilisation de l'émulsion reste également un des grands défis de l'industrie pétrolière actuelle.

1.3.2.4. Les microémulsions pétrolières

Les microémulsions sont des systèmes à l'équilibre, constitués d'un mélange de composants hydrophiles, hydrophobes et amphiphiles [96]. Elles ont d'abord été considérées par Schulman en 1959 comme des émulsions constituées de très fines gouttelettes [30]. En fait, il s'agit de systèmes monophasiques dans lesquels le tensioactif rend possible la coexistence à l'échelle moléculaire des phases aqueuse et huileuse [90]. Ces microémulsions sont constituées de micro-domaines d'eau et d'huile de tailles variant entre plusieurs dizaines et quelques centaines de nanomètres et changeant rapidement de configuration dans le temps et l'espace. Elles ont également la propriété d'être thermodynamiquement stables.

Il existe 4 grands types de microémulsions rassemblées dans les systèmes de Winsor : le système WI (microémulsion H/E en équilibre avec un excès d'huile), le système WII (microémulsion E/H en équilibre avec un excès d'eau), le système WIII (microémulsion bicontinue en équilibre avec un excès d'eau et d'huile) et le système WIV (microémulsion bicontinue à forte concentration en tensioactifs (figure 28) [22,97,98].

© 2020 Tous droits réservés.

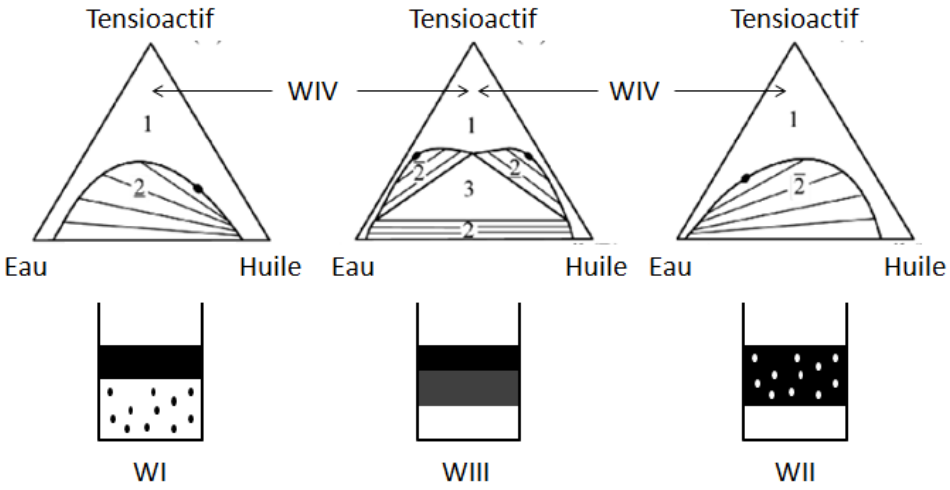


Figure I.28 : Systèmes de Winsor à l'équilibre pour un système T/H/E quelconque [96]

Pour l'application EOR, le système de Winsor d'intérêt est le système triphasique WIII pour lequel on obtient des tensions interfaciales ultra-basses [82,99,100]. Ce système est obtenu par variation de l'affinité du tensioactif pour les phases aqueuse et huileuse. Cette modulation d'affinité peut-être induite par variation de température pour les tensioactifs non ioniques éthoxylés ou propoxylés, ou de salinité de la phase aqueuse pour les tensioactifs ioniques (figure 29). L'état pour lequel la microémulsion WIII est parfaitement équilibrée (mêmes volumes d'eau et d'huile solubilisés dans la phase médiane) coïncide avec le minimum de tension interfaciale. Cet état est qualifié de formulation optimale et est celui recherché dans le cadre de l'EOR.

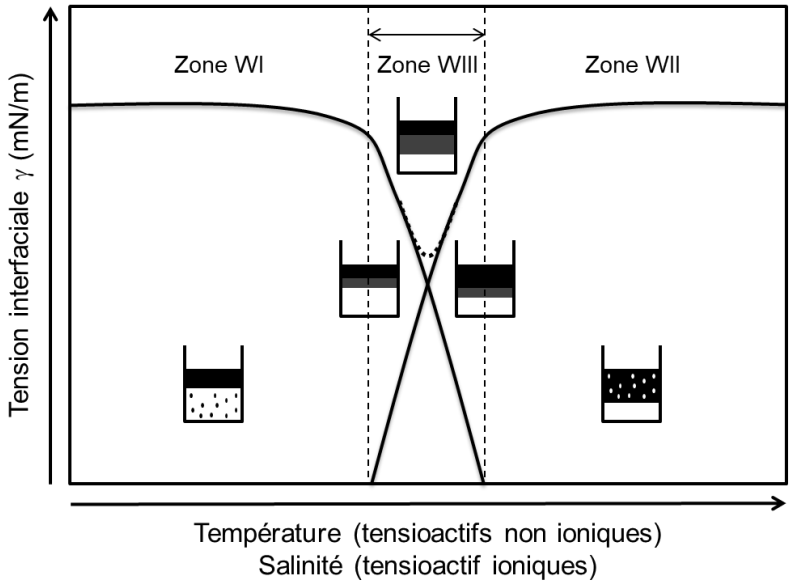


Figure I.29 : Effet de la température et de la salinité sur la tension interfaciale et le diagramme de phase du système SOW [82,99,100] *(la tension interfaciale ainsi que les frontières du diagramme de phase sont indiquées respectivement par les lignes noires pleines et pointillées)*

Puisque la température est un paramètre non modifiable (égale à celle du réservoir), la salinité est le paramètre variable des formulations aqueuses d'injection pour atteindre la formulation optimale, et justifie ainsi l'emploi de tensioactifs ioniques qui sont sensibles à la salinité.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

En pratique, le tensioactif ionique n'est jamais utilisé seul mais en mélange avec d'autres tensioactifs ioniques, non ioniques et d'alcool pour cumuler leurs différents avantages, assouplir encore davantage l'interface et avoir une meilleure réponse suivant la salinité [101]. On définit alors le mélange comme un système de tensioactifs.

Tous les tensioactifs ne permettent pas d'obtenir la microémulsion WIII souhaitée car il doit y avoir une certaine affinité chimique entre le système de tensioactifs utilisé et l'huile pétrolière. Cette affinité est classiquement évaluée par un balayage unidimensionnel en salinité de l'huile pétrolière à la température du réservoir et la formulation optimale est visuellement repérée à la salinité pour laquelle le volume de phase médiane est équilibré entre les phases aqueuse et huileuse (figure 30).

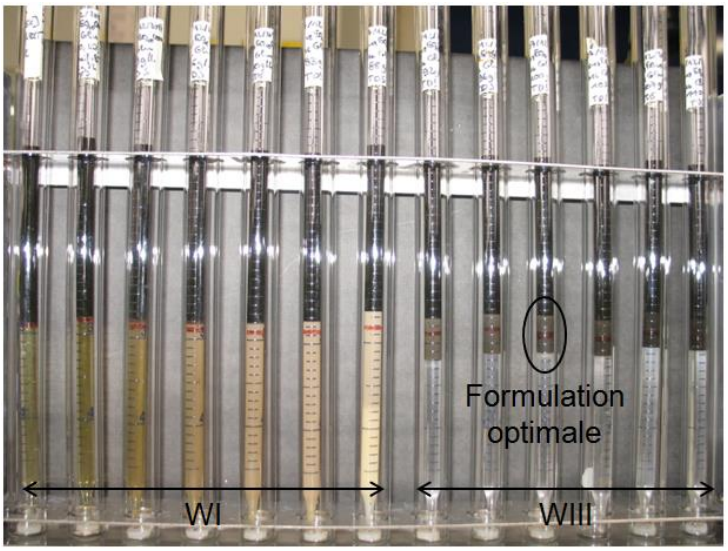


Figure I.30 : Balayage en sel d'un pétrole brut

Il convient ensuite de caractériser l'efficacité du système de tensioactif à solubiliser l'huile pétrolière à la formulation optimale. Pour cela, Healy *et al.* introduisent en 1976 le paramètre de solubilisation σ exprimé en cm^3/cm^3 ou cc/cc et définit comme suit [21,84] :

$$\sigma_H = \frac{V_{H/\mu}}{V_{T/\mu}} = \frac{Volume\ d'huile\ dans\ la\ microémulsion}{Volume\ de\ tensioactif\ dans\ la\ microémulsion} \qquad (I.5.1)$$

$$\sigma_E = \frac{V_{E/\mu}}{V_{T/\mu}} = \frac{Volume\ d'eau\ dans\ la\ microémulsion}{Volume\ de\ tensioactif\ dans\ la\ microémulsion} \qquad (I.5.2)$$

$$\sigma^* = \frac{V_{\mu}}{2.V_{T/\mu}} = \frac{Volume\ d'eau\ ou\ d'huile\ dans\ la\ phase\ médiane}{Volume\ de\ tensioactif\ dans\ la\ microémulsion} \qquad (I.5.3)$$

avec σ_H, σ_E et σ^* correspondant aux rapports de solubilisation de l'huile (Eq. 5.1), de l'eau (Eq. 5.2) et à la formulation optimale (Eq. 5.3).

On considère que tout le tensioactif se trouve dans la microémulsion. A la formulation optimale, on a le même volume d'huile et d'eau dans la phase microémulsion, soit $V_{E/\mu} = V_{H/\mu} = V_\mu/2$ et on peut ainsi calculer le rapport de solubilisation à la formulation optimale σ^* par rapport au volume de phase médiane V_μ.

© 2020 Tous droits réservés.

Il est par ailleurs possible de déduire la salinité S* et le rapport de solubilisation σ* à la formulation optimale en représentant σ_E et σ_H en fonction de la salinité (figure 31). Le point pour lequel $\sigma_E = \sigma_H$ définit alors la salinité et le rapport de solubilisation à la formulation optimale.

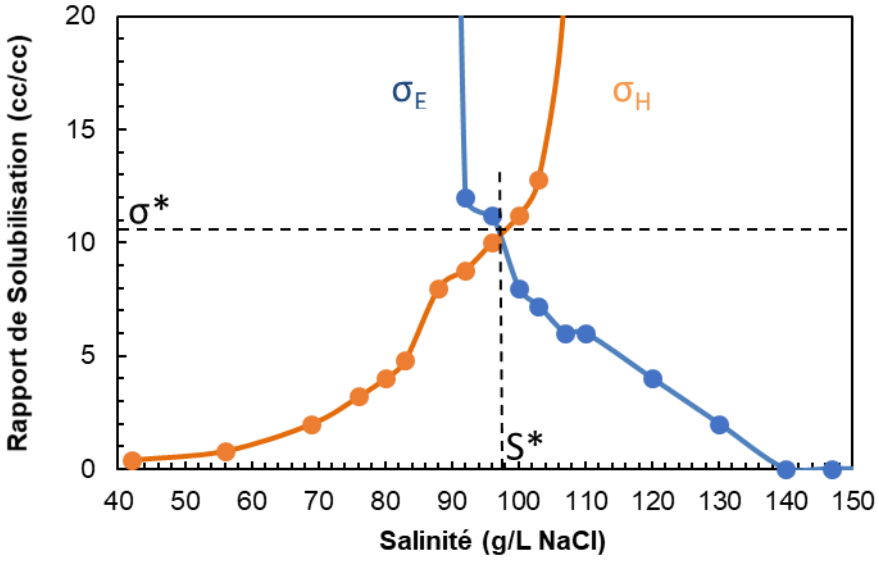


Figure I.31 : Détermination graphique de la salinité S et du rapport de solubilisation optimal σ* dans le cadre d'un balayage en salinité à l'équilibre*

De manière générale plus le rapport de solubilisation optimal est important, plus l'efficacité du tensioactif pour solubiliser l'huile pétrolière est importante. Ce rapport de solubilisation peut être également corrélé avec la tension interfaciale au sein de la phase médiane de la microémulsion comme démontré par Huh en 1979 [34]. Le modèle théorique de Huh considère que la phase médiane des microémulsions WIII est composée de couches successives d'eau et d'huile séparées par une interface de tensioactifs. Il met en relation le rapport de solubilisation σ, la tension interfaciale γ, la fraction volumique d'eau ou d'huile dans la phase médiane Φ et la constante de Huh a_H dépendant du type de tensioactif utilisé, et permet ainsi de définir les équations suivantes aux environs de la formulation optimale pour l'interface huile/microémulsion (Eq. 6.1) et à l'interface eau/microémulsion (Eq. 6.2) :

$$\frac{\sigma_H^2 . \gamma_{H/\mu}}{\cos\left(\frac{\pi}{2}\Phi_H\right)} = a_H \quad avec \quad \Phi_H = \frac{V_{H/\mu}}{V_{H/\mu} + V_{E/\mu}} \qquad (I.6.1)$$

$$\frac{\sigma_E^2 . \gamma_{E/\mu}}{\cos\left(\frac{\pi}{2}\Phi_E\right)} = a_H \quad avec \quad \Phi_E = \frac{V_{E/\mu}}{V_{H/\mu} + V_{E/\mu}} \qquad (I.6.2)$$

A la formulation optimale, on a les mêmes volumes d'eau et d'huile au sein de la phase médiane. On obtient alors :

$$\frac{\sigma^{*2} . \gamma^*}{\cos\left(\frac{\pi}{4}\right)} = a_H \quad avec \quad \Phi_E = \Phi_H = \frac{1}{2} \quad car \quad V_{H/\mu} = V_{E/\mu} \qquad (I.7)$$

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Le modèle de Huh stipule donc qu'à la formulation optimale, la tension interfaciale au sein de la phase médiane est inversement proportionnelle au carré du rapport de solubilisation. La constante de Huh peut être déterminée expérimentalement suivant la catégorie de tensioactif utilisé (Tableau 1). Si on veut atteindre une tension interfaciale de 10^{-3} mN/m, l'équation de Huh impose un rapport de solubilisation optimal minimal de 15 cc/cc suivant la gamme de tensioactif choisie (figure 32).

Tableau I.1 : Valeur de a_H en fonction de la gamme de tensioactif utilisée

Gamme de tensioactif	a_H (mN/m)	Références
Alkyl-benzènes sulfonés	0,48 ± 0,05	Graciaa *et al*. [102] Verkruyse and Salter [103]
Alkyl-phénols éthoxylés	0,34 ± 0,06	Graciaa *et al.* [102]
Alcanes et α-oléfines sulfonés	0,40 ± 0,15	Barakat *et al*. [104]

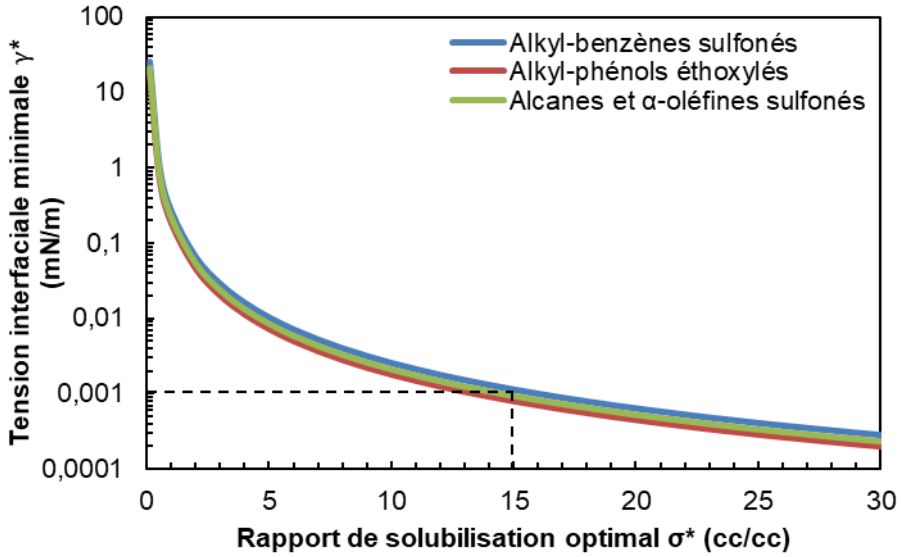


Figure I.32 : Représentation graphique de l'équation de Huh suivant la gamme de tensioactif utilisée

La formation du système WIII, si elle s'avère facile à obtenir pour les systèmes modèles, n'est pas toujours possible dans le cas des huiles pétrolières à la formulation optimale. En effet, pour certaines huiles pétrolières, des phases visqueuses sont obtenues en lieu et place du système WIII recherché le long du gradient de salinité (figure 33). Ces phases visqueuses, due à la mauvaise compatibilité entre le système de tensioactifs synthétiques et l'huile pétrolière [47], sont très problématiques pour l'application EOR car elles risquent de provoquer des pertes d'injectivité et de perturber le procédé d'extraction. Pour résoudre ce problème, la formulation du système de tensioactifs doit être modifiée par addition de base de manière à révéler les tensioactifs endogènes du brut (acides naphténiques, etc…) ou par ajout significatif d'alcool ou de co-tensioactif pour fluidifier le film interfacial [105–107].

© 2020 Tous droits réservés.

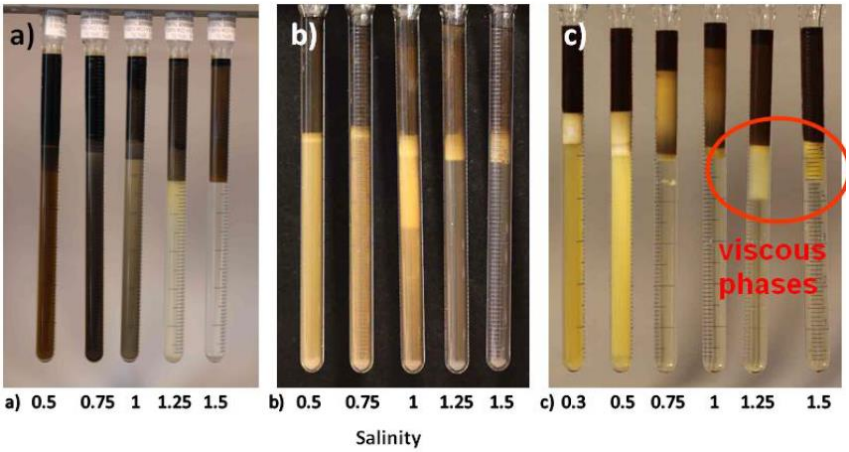


Figure I.33 : Trois exemples de balayage en salinité avec formation (a) de systèmes WIII due à une bonne compatibilité, (b) de compatibilité modérée et (c) de phases viqueuses due à une mauvaise compatibilité [47]

1.3.3. Les différents tensioactifs utilisés en EOR

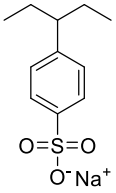
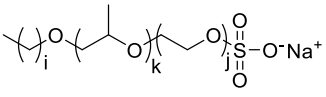
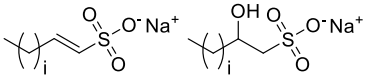
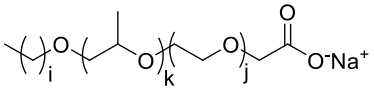
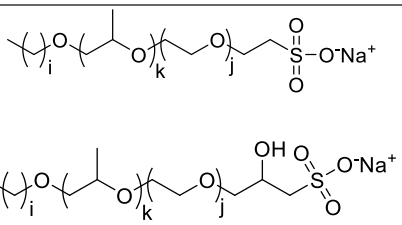
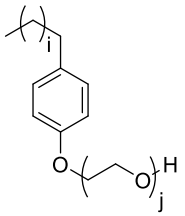
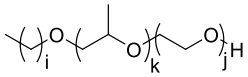
Les premiers tensioactifs utilisés pour l'EOR par voie chimique étaient composés de tensioactifs à base pétrolière de type sulfonate de pétrole en mélange avec des alcools [108] ou des co-solvants tels que le butyl éther d'éthylène glycol [109]. Malheureusement, ces formulations se sont révélées peu robustes pour maintenir une tension suffisamment basse permettant une récupération améliorée, particulièrement lors d'ajout de polymères [48,110]. Par la suite, de nombreuses études ont permis d'étudier l'influence de la composition de l'huile, de la salinité et de la température sur les variations de la tension interfaciale pour les mélanges de tensioactifs synthétiques de type sulfonates, de composition plus reproductible que ceux à base pétrolière, en association avec des alcools [111–113]. L'alcool permet de rendre le film interfacial plus souple et d'éviter ainsi la formation de phases visqueuses (cristaux liquides) et d'émulsions résiduelles, mais il a également une influence sur la salinité optimale en la diminuant le plus souvent [35]. L'utilisation d'alcools possède néanmoins deux inconvénients majeurs. Le premier est qu'ils diminuent significativement la quantité d'huile et d'eau solubilisées la microémulsion du WIII et donc ne permettent pas d'atteindre des tensions interfaciales suffisamment basses [20]. Le second est que leur efficacité est faible, ils doivent être ajoutés en grande quantité parce qu'ils se partagent entre les phases aqueuse et huileuse et sont donc peu disponibles à l'interface [114].

Dans le but de s'affranchir de l'utilisation de l'alcool, différentes stratégies peuvent être envisagées. La première consiste à intégrer des ramifications aux chaines carbonées des tensioactifs ioniques, par l'utilisation par exemple d'oléfines sulfonées, permettant de minimiser voire de supprimer l'addition d'alcools [115]. Il est également possible d'employer des tensioactifs ioniques dits « rallongés » comportant dans leurs structures des groupes hydrophiles d'oxyde d'éthylène (EO) ou moins hydrophiles d'oxyde de propylène (PO) [116]. Enfin, il est également possible de remplacer l'alcool par d'autres tensioactifs ioniques ou non-ioniques tels que les alcools polyéthoxylés. Dans le but d'obtenir la meilleure récupération, ces différentes stratégies sont souvent couplées à la recherche d'éventuels effets synergiques [105,106,117,118]. Les tensioactifs sont alors choisis suivant leurs propriétés de stabilité et d'efficacité en fonction des contraintes environnementales (salinité, température, types de roches des réservoirs). On pourrait citer les tensioactifs de type sulfate bien adaptés aux puits basse température (inférieure à 60°C) mais déconseillés pour des températures plus élevées car ils sont sujets à l'hydrolyse [119].

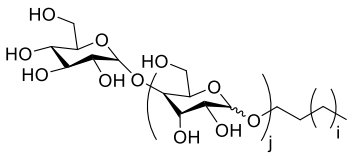
© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Une liste plus complète des tensioactifs utilisés en EOR, avec leurs principales propriétés et leurs grands fournisseurs est donnée dans le tableau 2.

Tableau I.2 : Liste des principaux tensioactifs utilisés en EOR Chimique

Famille	Structure	Propriétés	Fournisseurs	Réfs
Alkyl-benzène sulfonés		Stable à haute température Faible tolérance au sel	CEPSA Huntsman Sasol	[120,121]
Alcools rallongés sulfatés		Hydrolyse à haute température Stable à pH basique Forte résistance au sel	Sasol Huntsman BASF	[51,122]
α-oléfines sulfonées		Stable à haute température Faible tolérance au sel	Stepan Shell	[123,124]
Alcools rallongés carboxyméthylés		Stable à haute température en absence d'oxygène Forte tolérance au sel	Sasol BASF	[125,126]
Ethers et Ethers de glycérol sulfonés		Stable à haute température en absence d'oxygène Forte tolérance au sel	BASF (R&D) Solvay (R&D)	[127,128]
Alkyl-phénol éthoxylés		Perte d'hydrophilie à haute température Utilisation en co-tensioactif	Huntsman CECA	[43]
Alcools rallongés		Perte d'hydrophilie à haute température Utilisation en co-tensioactif	Sasol BASF Huntsman CECA	[53]

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Alkyl polyglucosides		Faible sensitivité à la température Bonne tolérance à la salinité Utilisation en co-tensioactif	Seppic BASF	[129–131]

1.3.4. Modèles et corrélations utilisés en EOR

1.3.4.1. Le HLB et le paramètre d'empilement

La première classification des tensioactifs a été proposée par *Griffin* en 1949 au travers du concept de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) pour les tensioactifs non-ioniques [132,133]. Ce concept permet de calculer l'apport hydrophile et lipophile de chaque partie du tensioactif et de déduire la balance hydrophile globale du tensioactif comme suit :

$$HLB = 20.\frac{Masse\ moléculaire\ de\ la\ partie\ hydrophile}{Masse\ moléculaire\ du\ tensioactif} \qquad (I.8)$$

Mathématiquement, le HLB permet de classer les tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés selon leurs affinité pour les phases aqueuse et huileuse sur une échelle de 1 à 20. Plus le tensioactif a une affinité pour l'eau, plus son HLB est élevé et inversement. Cette méthode est également la première à permettre d'optimiser les tensioactifs en fonction de l'huile étudiée au travers de la notion de « HLB requis » qui correspond au HLB du mélange de tensioactifs formant l'émulsion la plus stable avec l'huile étudiée [134]. Cette notion de HLB requis est alors une mesure physico-chimique permettant de discriminer différentes huiles.

L'utilisation assez simple du HLB pour classer les tensioactifs a été très populaire auprès des chercheurs académiques et industriels, qui à l'époque, ne possédaient pas de guides de formulation clairs en dehors de la règle de Bancroft [92,93]. Ce concept de HLB a ensuite été élargi aux tensioactifs ioniques par Davies qui a introduit une contribution de groupes au calcul de cette valeur (Eq. 9), ainsi qu'un modèle de coalescence pour expliquer le type d'émulsion obtenue [135].

$$HLB = 7 + \sum contributions\ hydrophiles - \sum contributions\ lypophiles \qquad (I.9)$$

Néanmoins, le HLB décrit une donnée intrinsèque du tensioactif et ne prend pas en compte les influences croisées de la composition du mélange Tensioactif/Huile/Eau (noté SOW), de la température et de la salinité. En d'autres termes, il ne permet pas de rendre compte des influences de ces paramètres extérieurs sur le système de tensioactifs. Pour cette raison, son utilisation donne des résultats souvent imprécis et son emploi doit au maximum rester d'ordre qualitatif.

Dans le but de définir les tensioactifs de manière plus quantitative, Israelachvili *et al.* ont introduit le terme de « paramètre d'empilement effectif » [136]. Ce paramètre décrit la configuration géométrique du tensioactif à l'interface E/H, incluant les influences des phases aqueuse et huileuse, suivant le volume du tensioactif V, la surface de sa tête polaire a_n et la longueur de sa chaine carbonée l_c comme suit (Eq.10) :

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

$$Packing\ parameter = \frac{V}{a_n . l_c} \qquad (I.10)$$

Une description du type d'émulsion obtenue est possible à partir de ce paramètre dans la mesure où ces valeurs sont liées à l'arrangement des tensioactifs à l'interface. Ainsi à partir de ce paramètre, il est possible de prédire si le tensioactif va s'arranger en micelles sphériques (0 – 0,33) ou cylindriques (0,33 – 0,5) pour des émulsions H/E, en vésicules ou en phases lamellaires (0,5 – 1), ou en micelles inversées (> 1) dans le cas d'émulsions E/H [137,138]. Mais comme pour le HLB, ce modèle ne tient pas compte réellement de la température et de la salinité comme indiqué par Acosta *et al.* pour des tensioactifs ioniques de type sulfosuccinate de sodium et naphtalène sulfonate de sodium [139]. Sur la notion de « paramètre d'empilement », d'autres modèles ont été établis pour décrire l'énergie libre de transfert des molécules de tensioactif, d'huile et d'eau vers l'interface [140], avec un calcul de la courbure approximative [141] et naturelle des tensioactifs à l'interface [142]. Malheureusement ces modèles restent peu applicables, notamment aux mélanges de tensioactifs commerciaux, car les valeurs déterminées ne permettent pas de rendre compte des variations du diagramme de phase pour les systèmes SOW.

1.3.4.2. Le rapport R de Winsor

Un outil qualitatif a également été proposé par Winsor pour décrire l'affinité des tensioactifs pour les phases aqueuse et huileuse au travers d'un ratio d'affinité noté R [143]. Suivant que ce ratio est supérieur ou inférieur à 1, le tensioactif aura respectivement une plus grande affinité pour l'huile ou pour la phase aqueuse. Si le ratio est égal à 1, cela signifie que le tensioactif à une affinité égale pour l'eau et l'huile.

Le réel intérêt du rapport R de Winsor, est qu'il est en adéquation avec différentes configurations des systèmes SOW à l'équilibre appelés systèmes de Winsor : si R<1, on obtient un système WI à l'équilibre, si R>1 on obtient un système WII et si R=1, on obtient un système de type WIII. Son intérêt dans la recherche de la formulation optimale caractérisée par l'obtention du système WIII optimisé est de premier plan. Sa définition a en effet été par la suite étendue pour prendre en compte toutes les interactions à l'interface qui régissent l'affinité des tensioactifs pour les phases aqueuse et huileuse [144].

$$R = \frac{A_{T-H} - \frac{1}{2}A_{H-H} - \frac{1}{2}A_{ll}}{A_{T-E} - \frac{1}{2}A_{E-E} - \frac{1}{2}A_{hh}} \qquad (I.11)$$

où $A_{T\text{-}H}$ est l'énergie d'interaction du tensioactif avec l'huile, $A_{T\text{-}E}$ l'énergie d'interaction du tensioactif avec l'eau, $A_{H\text{-}H}$ l'énergie d'interaction entre molécules d'huile, $A_{E\text{-}E}$ l'énergie d'interaction entre molécules d'eau, A_{ll} l'énergie d'interaction entre les parties lipophiles du tensioactif et A_{hh} l'énergie d'interaction entre les parties hydrophiles du tensioactif.

Même si ce ratio permet de rendre compte de toutes les interactions intervenant à l'interface E/H, il ne peut pas être utilisé de manière quantitative de par la complexité de l'estimation des énergies d'interactions, particulièrement dans le cas de systèmes SOW complexes contenant des mélanges de tensioactifs commerciaux et des huiles pétrolières.

© 2020 Tous droits réservés.

1.3.4.3. Le concept du HLD

En 1979, ayant pour objectif de faciliter le choix des tensioactifs pour l'application EOR, Salager *et al.* ont étudié l'influence de différentes variables de formulation telles que la température, la salinité, la concentration ainsi que le type d'alcool et le type d'huile sur les systèmes SOW à base de tensioactifs anioniques [35]. Dans le même temps, Bourrel *et al.* ont également réalisé une étude similaire sur les systèmes SOW basés sur des tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés [36]. A partir de ces deux études, deux équations empiriques décrivant l'obtention de la formulation optimale en présence de tensioactifs anioniques (Eq. 12.1) et non-ioniques (Eq. 12.2) ont été proposées.

$$Ln(S) - K.ACN - f(A) + \sigma - a_T(T-25) = 0 \qquad (I.12.1)$$

$$\alpha - EON + b.S - k.ACN - \phi(A) - c_T(T-25) = 0 \qquad (I.12.2)$$

avec S la salinité (wt% NaCl), T la température (°C), EON le nombre d'oxyde d'éthylène du tensioactif non-ionique, ACN le nombre de carbone de l'alcane, f(A) et ϕ(A) des fonctions dépendantes de la concentration et du type d'alcool utilisé, σ et α les paramètres caractéristiques du tensioactif et b, K, k, a_T, c_T des constantes empiriques dépendantes du système SOW choisi. Par la suite, Salager *et al.* ont introduit la notion de « Surfactant Affinity Difference » ou SAD qui correspond à la différence de potentiel chimique du tensioactif entre les phases aqueuse et huileuse [145,146]. Le SAD décrit alors l'affinité du tensioactif pour l'huile ou l'eau à l'interface et peut être exprimé à partir de son coefficient de partage [147].

$$SAD = \mu^{*O} - \mu^{*W} = RTLn(K) = RTLn\left(\frac{C^O}{C^W}\right) \qquad (I.13)$$

avec μ^{*O} et μ^{*W} les potentiels chimiques du tensioactif dans l'huile et dans l'eau respectivement, K le coefficient de partage du tensioactif entre les phases aqueuse et huileuse, C^W et C^O les concentrations du tensioactif dans l'eau et dans l'huile respectivement, R la constante des gaz parfaits et T la température (°K).

A la formulation optimale, le tensioactif est supposé avoir la même affinité pour les phases aqueuse et huileuse, soit $C^W = C^O$ qui implique K = 1 et donc SAD = 0. A partir de l'expression du SAD, Salager a construit le concept du HLD (Hydrophilic Lipophilic Difference) en couplant l'approche thermodynamique du SAD avec les corrélations empiriques déterminées précédemment dans les années 80 [90,147]. Il en résulte deux équations d'état, respectivement pour les tensioactifs ioniques (Eq. 14.1) et non-ioniques (Eq. 14.2), qui décrivent l'influence des variables de formulation sur le diagramme de phase des systèmes SOW, le HLD étant nul à l'optimum.

$$HLD = \frac{SAD}{RT} = Ln(S) - k.EACN + f(A) + \sigma + c_T(T-25) = 0 \qquad (I.14.1)$$

$$HLD = \frac{SAD}{RT} = \alpha - EON + b.S - k.EACN + \phi(A) + c_T(T-25) = 0 \qquad (I.14.2)$$

avec S la salinité (wt% NaCl), T la température (°C), EON le nombre d'oxyde d'éthylène du tensioactif non-ionique, EACN le nombre de carbones de l'alcane équivalent à l'huile complexe considérée introduit par Cash *et al.* [38,148], f(A) et ϕ(A) des fonctions dépendantes de la concentration et du type d'alcool utilisé, σ, α, k et c_T les paramètres caractéristiques du tensioactif et b une constante empirique dépendante du type de sel choisi.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Sous cette forme, l'équation du HLD peut rendre compte du diagramme de phase des systèmes SOW de manière quantitative. En effet, une valeur positive du HLD indique que le tensioactif aura une affinité plus importante pour l'huile que pour l'eau et donc formera en mélange avec les phases aqueuse et huileuse une microémulsion WII à l'équilibre ou une émulsion E/H sous agitation. Inversement si le HLD est négatif, cela signifie que le tensioactif aura une affinité plus marquée pour l'eau que pour l'huile et donc engendrera en association avec l'eau et l'huile une microémulsion WI à l'équilibre et une émulsion H/E sous agitation. L'état particulier pour lequel HLD = 0 correspond à la formulation optimale avec l'obtention à l'équilibre du système WIII caractéristique de faible tension interfaciale qui est la configuration recherchée pour l'application EOR.

Au niveau de l'équation, si certains paramètres renvoient à des conditions de formulation telles que la température ou la salinité, d'autres dépendent du tensioactif en lui-même tels que σ, α, k et c_T. Ces paramètres peuvent également être utilisés pour classer les tensioactifs et sont classiquement déterminés par balayage en salinité et en huile à différentes températures. Les équations du HLD étant différentes suivant que l'on utilise des tensioactifs ioniques ou non-ioniques, ce sont principalement les paramètres σ et α qui sont mis en avant pour comparer l'hydrophilie d'un tensioactif avec ses homologues de même structure [139,149–151]. Dans le but de mieux définir les tensioactifs, Acosta *et al.* ont introduit le concept de « courbure caractéristique » noté Cc, qui redéfinit le paramètre σ originel.

La valeur de Cc va alors refléter la tendance du tensioactif à donner des micelles classiques pour des valeurs négatives ou des micelles inverses pour des valeurs positives [40]. Au travers de ce paramètre, Nguyen *et al.* ont même classé différents tensioactifs ioniques et non-ioniques en fonction des conditions de réservoir pour des applications ciblées en EOR [152]. Pourtant, la détermination de ce paramètre nécessite la réalisation de balayage à l'équilibre assez chronophage et qui souvent n'aboutit pas à des diagrammes de phase clairs avec des imprécisions dans les valeurs calculées dans le cas des tensioactifs industriels.

De manière générale, le HLD souffre de certains défauts qui limitent son application. Le premier est le nombre important de paramètres à connaitre pour l'utiliser (10 variables pour la forme non-ionique et 8 pour la forme ionique). L'expérience montre que le HLD est très peu utilisé par le formulateur industriel qui va préférer le HLB moins précis mais plus simple d'utilisation [37]. Le second défaut est la difficulté de prédire l'EACN de l'huile, en dehors des autres paramètres évoqués jusqu'alors, car il dépend fortement du système de tensioactifs utilisé pour sa détermination. Classiquement déterminé par balayage en salinité à l'équilibre, il est recommandé de déterminer l'EACN de l'huile complexe avec le même système de tensioactifs et à la même concentration que la phase aqueuse injectée pour une application EOR [153]. Enfin, si le HLD permet de prédire la formulation optimale des systèmes SOW en fonction des variables de formulation, il ne permet pas de prédire l'efficacité du système de tensioactif à diminuer la tension interfaciale, traduit par le rapport de solubilisation σ*. Dans l'optique de prédire ce rapport de solubilisation, d'autres modèles basés sur le HLD ont été proposés tels que le HLD-NAC d'Acosta [40–42] ainsi que d'autres équations d'état liées à ce modèle [154–156]. Dans le même but, d'autres études utilisent la modélisation moléculaire pour prédire les propriétés d'efficacité des mélanges de tensioactifs [157–159]. Néanmoins ces corrélations, effectives pour les systèmes simples basés sur des tensioactifs bien définis avec des huiles modèles, restent difficile à mettre en œuvre dans le domaine EOR où des mélanges de tensioactifs commerciaux sont nécessaires à la solubilisation d'huiles pétrolières très complexes.

© 2020 Tous droits réservés.

1.3.4.4. L'inversion de phase

L'inversion de phase est définie comme le changement de morphologie d'une émulsion suite à la variation d'une variable de composition ou de formulation. Il existe deux différents types d'inversion de phase : l'inversion « catastrophique » et l'inversion « transitionnelle » [160]. L'inversion catastrophique est obtenue suite au changement de volume de phase dispersée tandis que l'inversion transitionnelle est celle obtenue par changement de l'affinité du tensioactif pour les phases huileuse et aqueuse suite à une variation de température le plus souvent. Suivant le procédé expérimental, l'inversion de phase peut être réalisée en mode « standard » (plusieurs échantillons différents équilibrés puis ensuite agités) ou en mode « dynamique » (un seul échantillon dont la variable de formulation ou de composition change de façon continue). L'inversion transitionnelle est celle qui sera étudiée de façon plus détaillée, car les balayages en salinité pour définir les tensioactifs à utiliser dans l'EOR sont réalisés à un ratio eau/huile constant. A partir de là, on parlera simplement d'inversion de phase au lieu d'inversion transitionnelle.

L'affinité du tensioactif est directement liée à l'effet que la température et la salinité possèdent sur celui-ci. En absence d'huile, il existe une salinité critique pour laquelle le tensioactif devient insoluble en phase aqueuse, qui se traduit en présence d'huile par le passage d'une émulsion huile dans l'eau (H/E) à une émulsion eau dans l'huile (E/H). Pour la température, qui est le paramètre le plus facile à faire varier pour obtenir l'inversion de phase dynamique, cette inversion va dépendre du type de tensioactif. En absence d'huile, pour les tensioactifs non-ioniques il existe une température critique au-dessus de laquelle le tensioactif ne sera plus soluble, il s'agit de la température de trouble. Les tensioactifs ioniques, à l'inverse, seront insolubles en dessous d'une température critique appelée température de Krafft. En présence d'huile, une montée en température entrainera donc le passage d'une émulsion H/E à E/H pour un tensioactif non-ionique éthoxylé (diminution d'hydrophilie avec la température), et un passage d'une émulsion E/H à H/E pour un tensioactif ionique (augmentation d'hydrophilie avec la température) [161].

La température d'inversion de phase (PIT) est définie comme la température pour laquelle un système SOW s'inverse d'une émulsion H/E à E/H et inversement [162]. La PIT ne change pas beaucoup avec le pourcentage de tensioactif pour un tensioactif non-ionique bien défini. De plus, pour les tensioactifs non-ioniques, il a été remarqué que le système SOW possède le pouvoir solubilisant le plus important à la PIT [163], ce qui signifie en d'autres termes, que le système SOW forme un système de type WIII si la tension interfaciale est suffisamment basse dans une certaine gamme de rapport E/H (figure 33) [164].

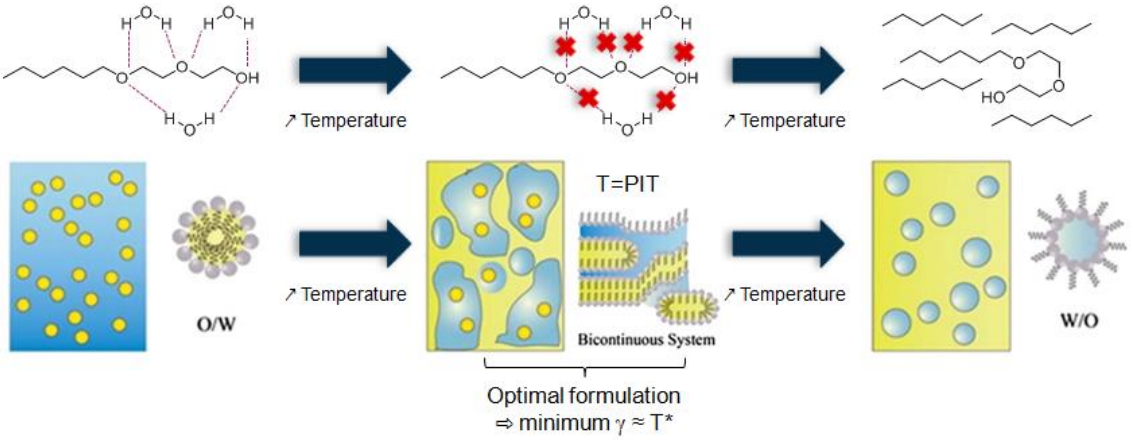


Figure I.34 : Comportements physico-chimiques et structures des systèmes SOW non-ioniques en dehors et à la PIT

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

1.4. Huiles brutes et tensioactifs étudiés

Les études effectuées dans les chapitres suivants ont été réalisées en utilisant 4 huiles pétrolières différentes (CM, GR, UM et AK) ainsi qu'un condensat qui est la partie liquide d'un champ gazier (AS) fourni par la société Total SE. Les différentes caractéristiques de ces huiles telles que le nombre total de d'acides (TAN), le nombre total de bases (TBN), la note ASCI (Asphaltene Solubility Class Index), la viscosité et densité à 25°C, le degrés API et la fraction SARA (Saturates Aromatics Resins Asphaltenes) sont listées dans le tableau 3. Les différentes huiles pétrolières ont été choisies pour avoir des caractéristiques assez différentes, notamment en termes de viscosité et de densité (voir Annexe 1). Les mesures de TAN et de TBN ont été obtenues suivant les méthodes standards respectives ASTM D664 [165] and ASTM D2896 [166], et la note ASCI a été déterminée suivant une méthode spécifique développée par Total SE [167]. Le degré API a été calculé à partir des données de viscosité extrapolées à 15°C et la fraction SARA a été déterminée par TLC-FID. Les autres huiles modèles utilisées sont fournies par divers fournisseurs (Sigma Aldrich, Alfa Aesar) avec une haute pureté (≥ 97% minimum).

Tableau I.3 : Caractéristiques chimiques des différentes huiles pétrolières utilisées

Huile pétrolière	CM	GR	AK	UM	AS
TAN (mg KOH/g)	2,0	0,5	0,3	0,1	0,3
TBN (mg eq KOH/g)	2,5	1,7	0,7	0,6	0,3
ASCI index	17	17	13	19	n/a
Viscosité à 25°C (mPa,s)	82,54	15,31	7,43	7,85	3,37
Densité (25°C)	0,9091	0,8645	0,8550	0,8564	0,8085
Degré API	23	31	33	32	42
Saturés (wt%)	42,4	59,7	47,0	47,1	82,5
Aromatiques (wt%)	42,5	28,5	44,6	49,0	17,1
Résines (wt%)	11,4	9,1	2,6	3,0	0,4
Asphaltènes(wt%)	3,7	2,7	5,8	0,9	0,0

Les tensioactifs EOR utilisés lors de ces études ont été développés et fournis par BASF et CEPSA. Les tensioactifs ioniques sont de structures très variées avec des têtes ioniques de type carboxylate, sulfate et sulfonate, et des rallongements possibles de type propoxylats (PO) ou éthoxylats (EO). Les tensioactifs non-ioniques, quant à eux, sont des alcools éthoxylés de type C_iEO_j. Ces tensioactifs sont également composés de chaines lipophiles pouvant être linéaires ou branchées et comprenant entre 10 et 18 atomes de carbones. Le tensioactif Tween 85 a été fourni par Sigma et le tensioactif $C_{10}E_4$ utilisé a été synthétisé et distillé au laboratoire pour obtenir un tensioactif ultrapur (≥ 99%) [168]. Les autres tensioactifs ioniques (SDS, AOT, Dodecylbenzene sulfonate, Oléate de sodium), non-ioniques (série des C_iE_j purs), co-solvants (2-Butanol, 1-Pentanol) et sels (NaCl, Na_2CO_3, KOH) ont été fournis par différents fournisseurs avec une haute pureté (≥ 97% minimum). Une liste plus exhaustive des différents tensioactifs utilisés lors de cette étude est disponible dans les Annexes 2 et 3.

© 2020 Tous droits réservés.

Chapitre II

L'inversion de phase comme méthode rapide pour la détection de la formulation optimale

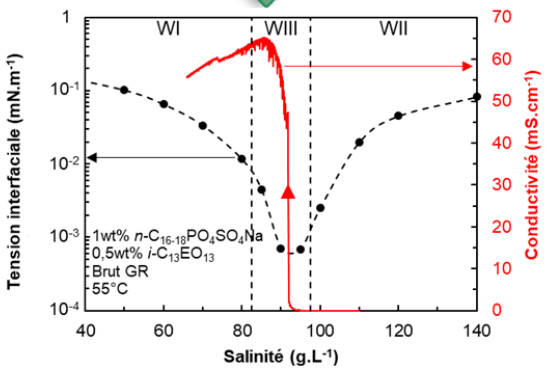
EOR : Récupération améliorée du pétrole

Huile pétrolière
- ⇨ EACN, TAN, TBN, SARA
- ⇨ Asphaltènes
- ⇨ Acides Naphténiques

Système de tensioactifs
- ⇨ Nombre de carbones
- ⇨ Tête ionique
- ⇨ Nombre EO/PO
- ⇨ Ramification
- ⇨ Co-tensioactifs

Environnement
- ⇨ Procédés ASP
- ⇨ Température et salinité
- ⇨ Types de roches

Comment repérer rapidement la formulation optimale ?



© 2020 Tous droits réservés.

Introduction

Dans ce chapitre l'inversion de phase est appliquée aux systèmes pétroliers SOW pour permettre un repérage rapide et efficace de la formulation optimale. Comme indiqué dans le chapitre précédant, l'inversion de phase en température coïncide avec la formulation optimale pour les systèmes SOW à base de tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés. Dans une première partie, l'inversion de phase en température est utilisée pour repérer rapidement la formulation optimale de divers systèmes pétroliers incluant des mélanges de tensioactifs anioniques et non-ioniques. Cependant, comme la température est un paramètre imposé dans le cadre EOR, son utilisation en tant que variable de formulation reste discutable. C'est la raison pour laquelle une nouvelle méthode d'inversion de phase dynamique utilisant la salinité a été mise au point pour identifier et comparer rapidement la formulation optimale de différents systèmes pétroliers avec celle déterminée par le comportement de phase à l'équilibre.

2.1. Méthodes de détection de l'inversion de phase

2.1.1. Détection par conductivité

L'inversion de phase est généralement détectée par conductivité. En effet, dans le cas d'une émulsion où la variable de formulation est la température avec des tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés, l'émulsion est de nature H/E à basse température car les liaisons hydrogènes assurent la solubilité du tensioactif en phase aqueuse. Lorsque la température augmente, les liaisons hydrogènes sont progressivement détruites et l'affinité du tensioactif diminue pour la phase aqueuse au profit de la phase huileuse. A la PIT, l'émulsion s'inverse en donnant un mélange complexe d'eau, d'huile et de phase microémulsion sous agitation qui est moins conducteur que l'émulsion H/E initiale (figure 1) et qui induit a fortiori une chute brutale de conductivité. A des températures supérieures à la PIT, l'émulsion de type E/H n'est pas conductrice et la conductivité devient quasi-nulle. La PIT est alors repérée à la température pour laquelle on observe cette chute brutale de conductivité. Cette expérience peut être réalisée de manière discontinue sur différents échantillons pré-équilibrés puis ensuite agités ou de manière continue sous agitation constante en appliquant une augmentation ou une diminution régulière de température. La méthode continue présente un gain de temps énorme par rapport à l'inversion standard discontinue avec une marge d'erreur minime [169]. Dans le cas de tensioactifs ioniques, la température occasionne un effet contraire par rapport aux tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés. En effet, l'élévation de température entraine une augmentation de l'hydrophilie des tensioactifs ioniques due à une dissociation croissante des têtes ioniques. L'évolution du signal de conductivité obtenu est donc inversé par rapport aux tensioactif non-ionique car à faible température une émulsion inverse E/H sera obtenue, tandis qu'à haute température une émulsion directe H/E sera formée (figure 1, droite). La PIT correspond donc à la température pour laquelle une augmentation brutale de conductivité est observée. De manière générale, les tensioactifs ioniques sont tellement hydrophiles que leurs PIT est rarement supérieure à 0°C, ce qui rend leurs observations difficiles. Néanmoins certains tensioactifs ioniques bicaténaires tels que l'AOT présentent avec un caractère lipophile marqué et permettent d'observer une inversion de phase à des température plus élevées (figure 1, droite). La figure 1 présente les inversions de phase en température observées par conductivité pour les systèmes 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-octane/10^{-2}M NaCl et 2,5wt% AOT/*n*-décane/0,6wt% NaCl. Les profils d'inversions présentés résultent de la moyenne des profils de chauffage et de refroidissement qui sont confondus pour le systèmes 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-octane/10^{-2}M NaCl et caractérisés par un faible hystérésis de moins de 1°C pour l'AOT/*n*-décane/0,6wt% NaCl (courbes pointillées). Dans la suite, par soucis de présentation, si l'hystérésis reste faible seul le profil moyen sera présenté.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

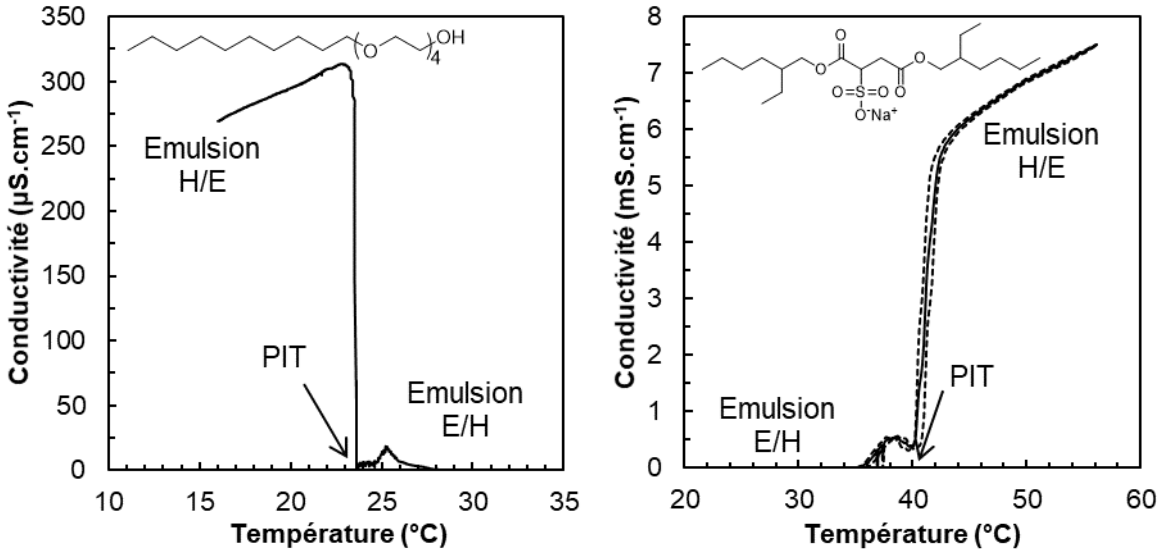


Figure II.1 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour les systèmes 3wt% $C_{10}E_4$/n-octane/10^{-2}M NaCl (gauche) et 2,5wt% AOT/n-décane/0,6wt% NaCl (droite)

2.1.2. Détection par viscosité

La PIT peut également être détectée par mesure de viscosité car la formulation optimale obtenue à la PIT est caractérisée par un minimum de viscosité [170,171]. Ce minimum est une conséquence de la tension interfaciale H/E ultra-basse à la formulation optimale qui permet d'allonger les gouttelettes de phase dispersée le long des lignes de flux sans aucune dépense d'énergie [172]. De part et d'autre de la formulation optimale et à proximité de la zone de microémulsion WIII, l'émulsion présente un minimum de taille de goutte qui se traduit par l'apparition de deux maximums locaux de viscosité [173]. Après la PIT, la viscosité de l'émulsion E/H diminue progressivement du fait de l'augmentation de la taille des gouttelettes de phase aqueuse jusqu'à une valeur limite de viscosité (figure 2).

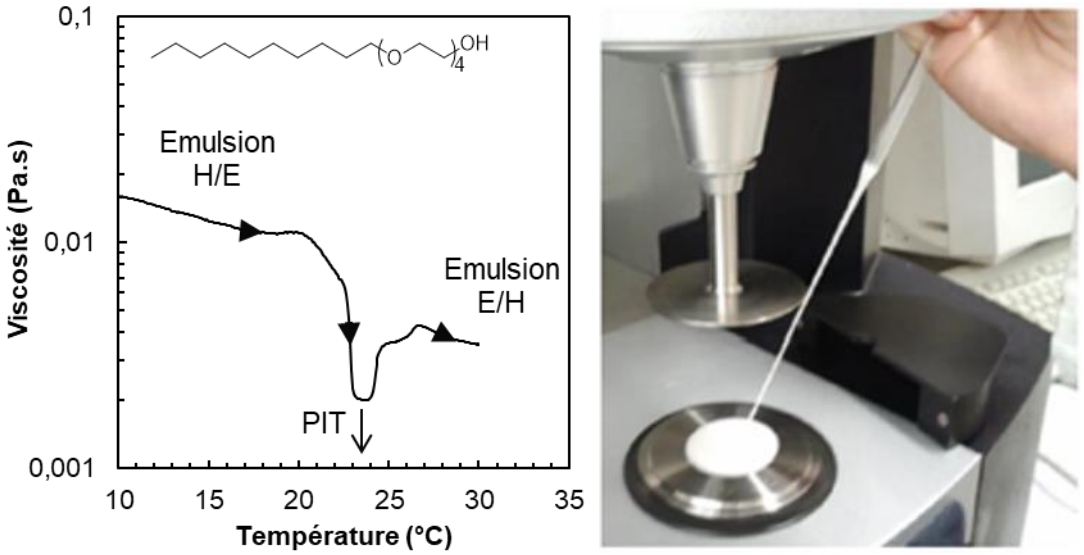


Figure II.2 : Evolution de la viscosité en fonction de la température du système 3wt% $C_{10}E_4$/n-octane/10^{-2}M NaCl (gauche) et montage associé d'inversion de phase dynamique en température par mesure de viscosité (droite)

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Un désavantage de cette méthode est que les mesures de viscosité avec un système cône-plan ne peuvent être effectuées qu'en augmentant la température du fait de la rapide séparation de phase de l'émulsion E/H à haute température. En conductivité, les valeurs peuvent être enregistrées suivant des allers et retours en température de part et d'autre de l'inversion, ce qui amène une meilleure précision. En termes de géométrie, le cône-plan reste le moyen le plus précis de déterminer l'inversion du fait de la mise en température très rapide de l'échantillon. L'utilisation d'autres géométries tels que le cylindre coaxial ou la pale est également possible moyennant une marge d'erreur plus importante.

2.1.3. Détection par rétrodiffusion de lumière

Il est enfin possible de visualiser l'inversion de phase par rétrodiffusion de la lumière visible [174]. L'intensité rétrodiffusée va dépendre en grande partie de la taille des gouttelettes de l'émulsion, globalement plus la taille des gouttelettes diminue, plus l'intensité de la lumière rétrodiffusée augmente. L'intensité rétrodiffusée évolue donc de la même manière que la viscosité lors du balayage en température, à savoir qu'une diminution de taille de gouttelettes engendre une augmentation de l'intensité rétrodiffusée pour l'émulsion H/E. A la PIT, il y a une chute brutale de cette intensité due à l'obtention de la formulation optimale. Enfin, une augmentation de taille de gouttelettes au-delà de la PIT engendre une diminution de cette même intensité pour l'émulsion E/H [175].

La vitesse d'agitation a un impact fort sur le signal rétrodiffusé dans la mesure où une vitesse d'agitation plus grande engendre un cisaillement plus important et donc une taille de gouttelette plus fine (voir Annexe 4). La longueur d'onde d'acquisition est également importante à considérer car elle dépend du type d'huile utilisée. Il est tout d'abord nécessaire de réaliser la mesure aux longueurs d'ondes ayant une intensité rétrodiffusée maximale pour obtenir une meilleure résolution. Ces longueurs d'ondes spécifiques varient selon les caractéristiques optiques de l'huile. On aura très peu de variation du spectre de rétrodiffusion entre les alcanes purs qui sont incolores alors que cette variation est importante avec les huiles colorées telles que le pétrole qui absorbent une partie du rayonnement incident. Cette absorption contribue à affaiblir significativement l'intensité du signal rétrodiffusé comme illustré par la figure 3.

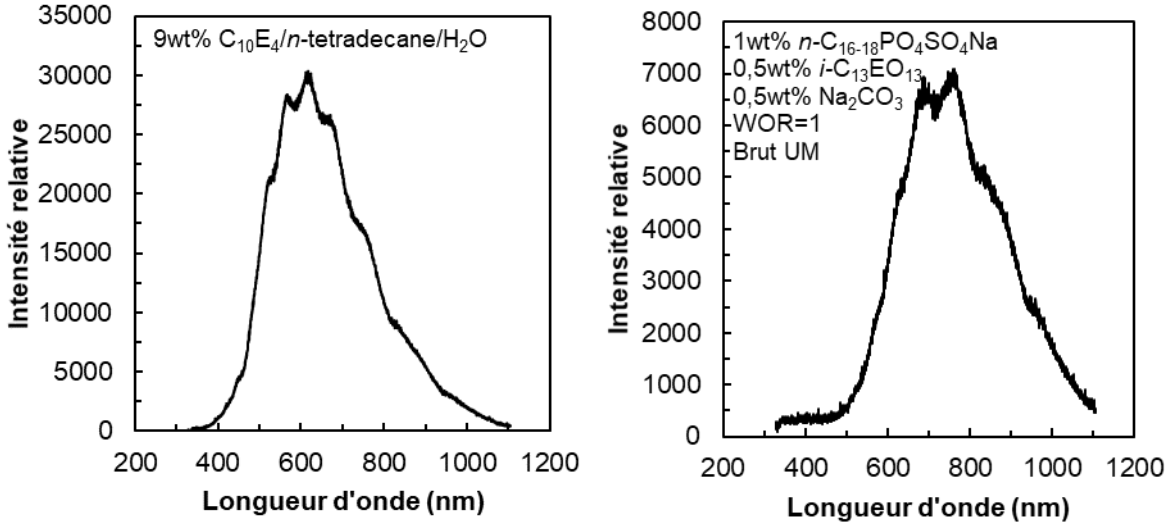


Figure II.3 : Spectres de rétrodiffusion du système $C_{10}E_4$/n-tetradécane/H_2O (gauche) et d'un système SOW pétrolier (droite) sous agitation

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Dans le cas des *n*-alcanes, la PIT observée par rétrodiffusion de lumière du système $C_{10}E_4$/*n*-octane/eau coïncide avec celles détectées par conductimétrie et viscosimétrie. Dans le cas des systèmes pétroliers, la PIT du système est plus difficilement identifiable du fait de la diminution importante du signal rétrodiffusé. Il est néanmoins possible d'identifier une plage de température d'inversion correspondant à une légère baisse du signal rétrodiffusée suivant la hausse brutale de l'émulsion H/E comme le montre la figure 4. Le fait que la rétrodiffusion de lumière possède une faible résolution pour les systèmes pétroliers diminue son intérêt vis-à-vis de l'identification de l'inversion de phase. Dans la suite de cette étude, la méthode de détection par conductivité sera privilégiée car elle s'avère rapide, précise et peu influencée par les variables de procédés.

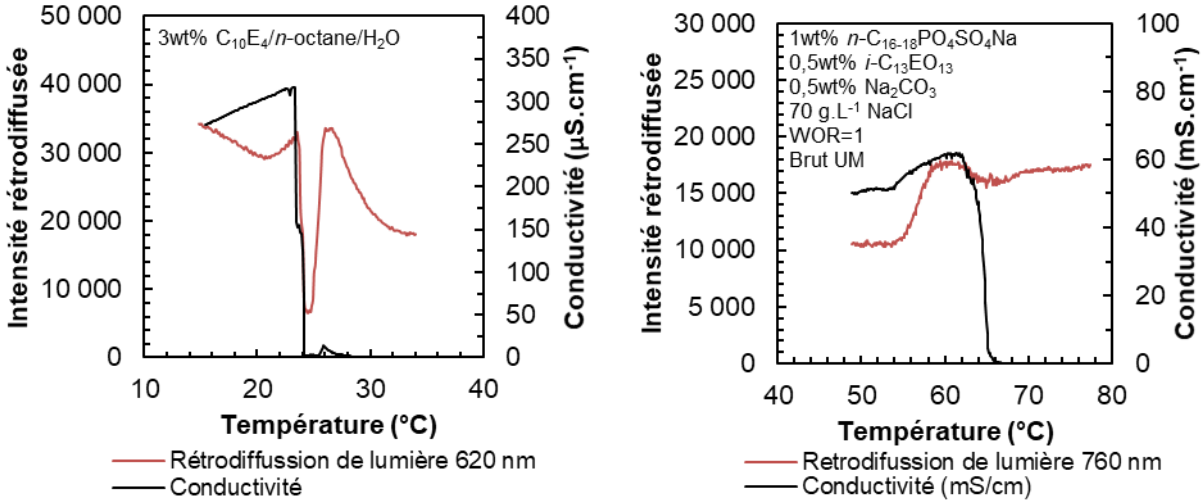


Figure II.4 : Signal de rétrodiffusion de lumière comparé avec la mesure en conductivité pour le système 3wt% $C_{10}E_4$/n-octane/H_2O (gauche) et pour le système 1,5wt% [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$]/brut UM/70 g.L^{-1} NaCl (droite)

2.2. L'inversion de phase dynamique en température pour l'EOR

2.2.1. Influence du système de tensioactif

L'inversion de phase des émulsions est étroitement liée avec l'obtention de la formulation optimale et donc avec la formation du système microémulsion triphasique WIII comme démontré par Shinoda *et al.* pour les tensioactifs non-ioniques [163] et par Salager *et al.* pour les tensioactifs ioniques [176]. La détermination rapide de la PIT par conductivité pourrait être une méthode efficace pour identifier la formulation optimale avec des huiles pétrolières. Traditionnellement, la formulation optimale pour des systèmes pétroliers est évaluée à la suite de balayage en sel à l'équilibre en maintenant la température constante (égale à celle du réservoir). Pour identifier la formulation optimale avec la PIT, l'expérience inverse est réalisée. Au lieu de maintenir la température constante, c'est la salinité qui est maintenue constante et la température devient la variable d'ajustement. La PIT est alors la température du réservoir dite « optimale » associée à la salinité fixée. Dans cette optique, différents systèmes de tensioactifs ont été testés avec la même huile pétrolière GR à une même salinité en phase aqueuse de 70 g.L^{-1} comme indiqué par la figure 5. Ces différents systèmes de tensioactifs utilisés sont décrits dans le tableau 1.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

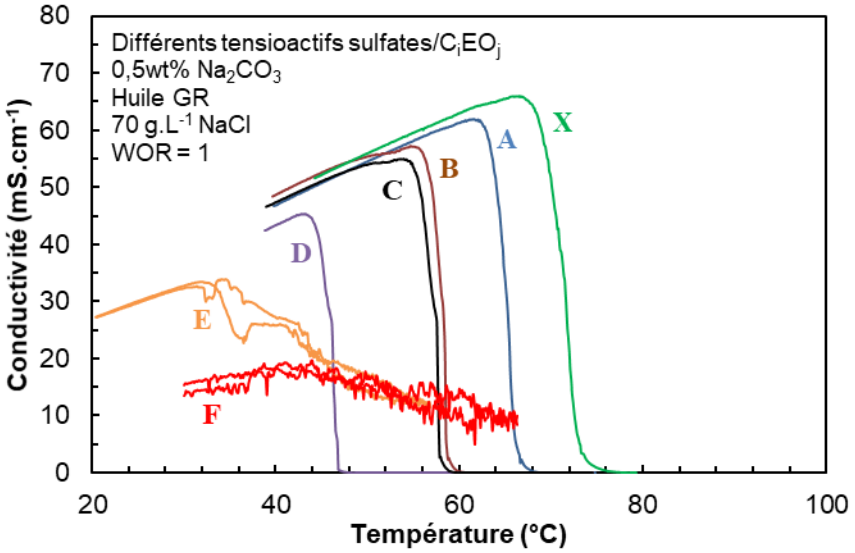


Figure II.5 : Mesures dynamique de PIT pour différents systèmes de tensioactif sulfates/C_iEO_j avec le brut pétrolier GR à 70 g.L^{-1} NaCl et à WOR = 1

Tableau II.1 : Valeurs de PIT expérimentales obtenues de l'étude précédente à partir des courbes d'inversion de la figure 5

Nom de mélange	Système de tensioactifs	PIT (°C)	Présence de WIII
X	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$	71,2	Oui
A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ + *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$	65,2	Oui
B	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$	58,2	Oui
C	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{10}EO_{10}$	57,5	Oui
D	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{10}$	46,2	Oui
E	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{17}EO_{12}$	≈36,5	Non
F	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 2-BuOH	NA	Non

Comme le montre la figure 5, le signal de PIT en conductivité varie en fonction des systèmes de tensioactifs choisis. En effet, pour deux systèmes composés du tensioactif anionique *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ avec comme co-tensioactifs le 2-Butanol et le *i*-$C_{17}EO_{12}$, on obtient des signaux d'inversion en conductivité (aller et retour) très bruités et qui ne permettent pas de définir une valeur claire de PIT (courbes jaune et rouge). Si on change le co-tensioactif pour des composés plus hydrophiles tels que le *i*-$C_{13}EO_{10}$, le *i*-$C_{10}EO_{10}$ ou le *i*-$C_{13}EO_{13}$ amenant à des températures d'inversion plus élevées, on remarque que le signal d'inversion de phase devient plus régulier et permet la détermination non équivoque d'une valeur de PIT. De plus, comme indiqué par le tableau 1, tous les systèmes de tensioactifs testés n'aboutissent pas à la formulation optimale avec l'huile GR et à une microémulsion WIII à l'équilibre. Dans le cas des 2 systèmes présentant une inversion incomplète, la mise à l'équilibre sur la plage de température lors de l'inversion (de 35 à 60°C) ne permet pas d'obtenir des triphasiques de type WIII mais à la place des phases visqueuses, résultant de la non compatibilité entre les tensioactifs et l'huile pétrolière (figure 6). Ces phases visqueuses sont un problème récurrent dans le cadre EOR dans la mesure où elles impactent la mobilité des fluides que l'on injecte au sein du réservoir.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

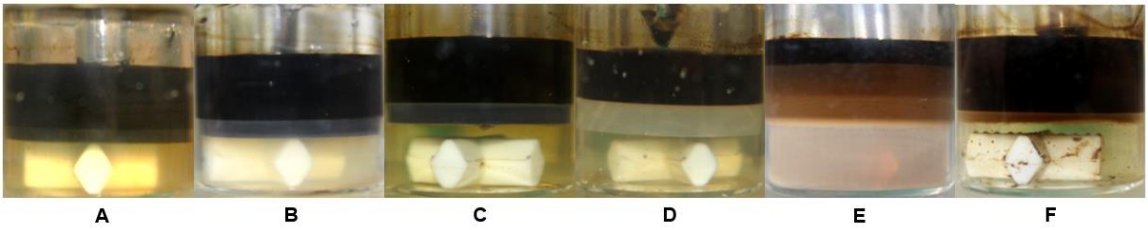


Figure II.6 : Photographies de tripasiques de type WIII bien définis à la formulation optimale et à l'équilibre pour les systèmes précédants A, B, C et D ainsi que les phases visqueuses à l'équilibre pour les systèmes E et F

Pour cette raison, la formation de phase visqueuse doit être évitée et il est recommandé d'adapter les tensioactifs, notamment en rajoutant des ramifications à la chaine lipophile, en vue d'améliorer la compatibilité avec l'huile pétrolière [47]. Dans notre approche, la mesure de PIT permet de repérer rapidement la température optimale à une salinité fixée pour les systèmes pétroliers composés de mélanges de tensioactifs ionique et non-ionique, mais également de prédire la formation des phases visqueuses par analyse de l'allure globale du signal. Cette valeur de PIT obtenue est également fonction des structures des tensioactifs ainsi que de leurs fractions dans le mélange comme indiqué par la figure 7.

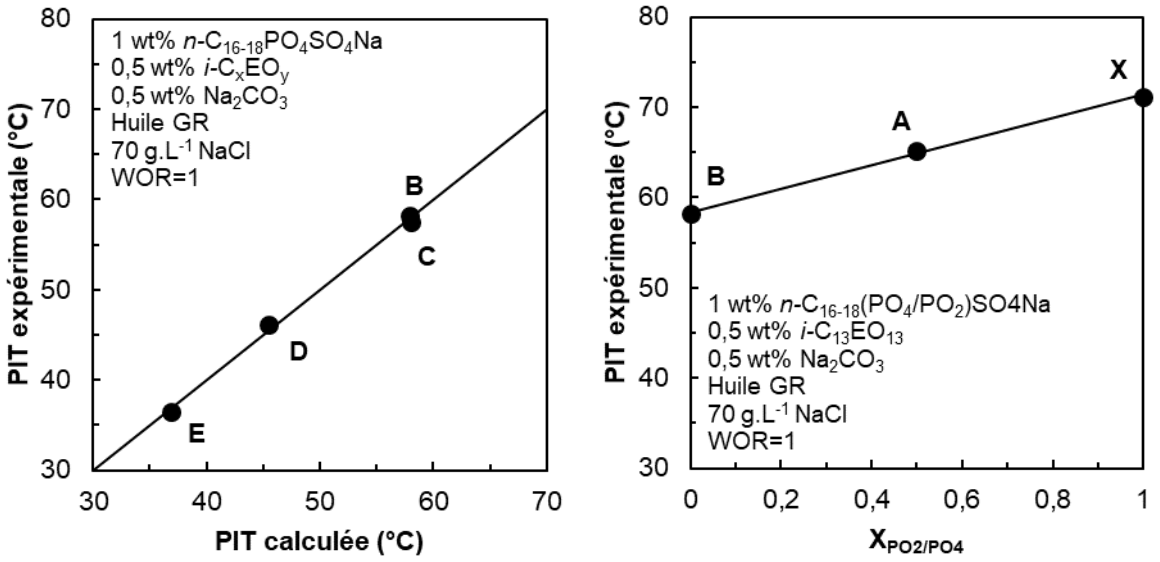


Figure II.7 : Evolution de la PIT en fonction du nombre de carbones et de groupes EO dans la structure du co-tensioactif i-C_xEO_y (gauche) et de la fraction massique du tensioactif n-$C_{16-18}PO_2SO_4Na$ dans le mélange de tensioactif ionique n-$C_{16-18}(PO_4/PO_2)SO_4Na$ (droite)

Comme le montre la figure 7, la valeur de PIT obtenue est combinaison linéaire du nombre de carbones (N_C) et de groupes éthoxylés (EON) du co-tensioactif avec un même tensioactif ionique en mélange et dans les mêmes proportions, ici le *n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$. Cette évolution, décrite par l'équation 1, a permis la détermination des coefficients associés aux nombres de carbones et de groupes éthoxylés du co-tensioactif et indique que, dans les conditions du système SOW étudié, l'apport d'un carbone dans la chaine lipophile impacte plus la PIT que l'ajout d'un groupe EO.

$$PIT = 4{,}15.EON - 4{,}21.N_C + 58.68 \qquad (II.1)$$

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

De manière générale, il est possible d'exprimer l'évolution de la PIT pour un tensioactif non-ionique au travers de l'équation du HLD (Eq. 2). Tout comme pour la précédente expression, la PIT évolue linéairement avec le nombre de groupes EO du tensioactif non-ionique (l'EACN et la salinité optimale S* étant constants ici). Néanmoins toute comparaison directe ne peut être faite car l'équation du HLD sous cette forme ne concerne que les tensioactifs non-ioniques, tandis que dans notre cas le tensioactif non-ionique se trouve en mélange avec un tensioactif ionique qui apporte également sa contribution à la valeur de PIT.

$$PIT = \frac{1}{c_T}.EON - \frac{\alpha}{c_T} + \frac{k}{c_T}.EACN - \frac{b}{c_T}.S^* + 25 \qquad (II.2)$$

En effet, le tensioactif ionique contribue également à modifier cette valeur de PIT comme le montre la figure 7 (droite). La PIT évolue linéairement avec le ratio massique entre les tensioactifs *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ et *n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ où ce dernier est plus hydrophile car ayant une PIT plus élevée dans les mêmes conditions opératoires. Cette observation est également en accord avec le caractère hydrophobe des groupements propoxylés comme mentionné dans la littérature [177,178]. Le fait que la PIT soit corrélée avec les variations du système de tensioactifs permet d'adapter celui-ci en vue d'obtenir la formulation optimale à la température et à la salinité souhaitée, tout en évitant les formulations amenant à des phases visqueuses.

2.2.2. Influence de la salinité

Si la mesure de la PIT permet de rendre compte de l'influence du système de tensioactifs sur l'huile pétrolière, il est également possible de quantifier l'influence de la salinité sur ces systèmes. La figure 8 présente l'évolution du profil de conductivité en fonction de la température à différentes salinités pour un même système de tensioactifs et un même brut CM. La mesure de la PIT permet pour chaque salinité d'obtenir à l'équilibre un système microémulsion WIII caractéristique de la formulation optimale comme montré dans la figure 9.

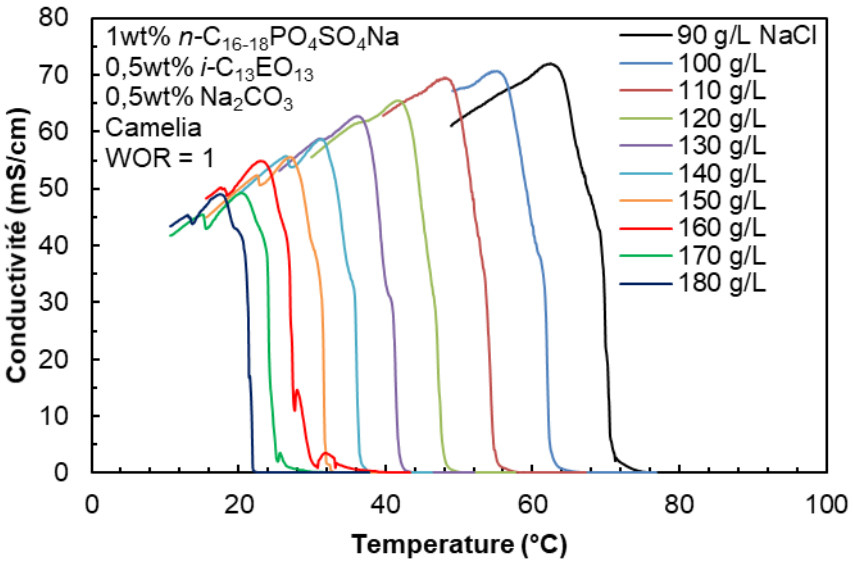


Figure II.8 : Profils de conductivité en fonction de la température pour le système [n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$]/brut CM/NaCl à différentes salinités fixées

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

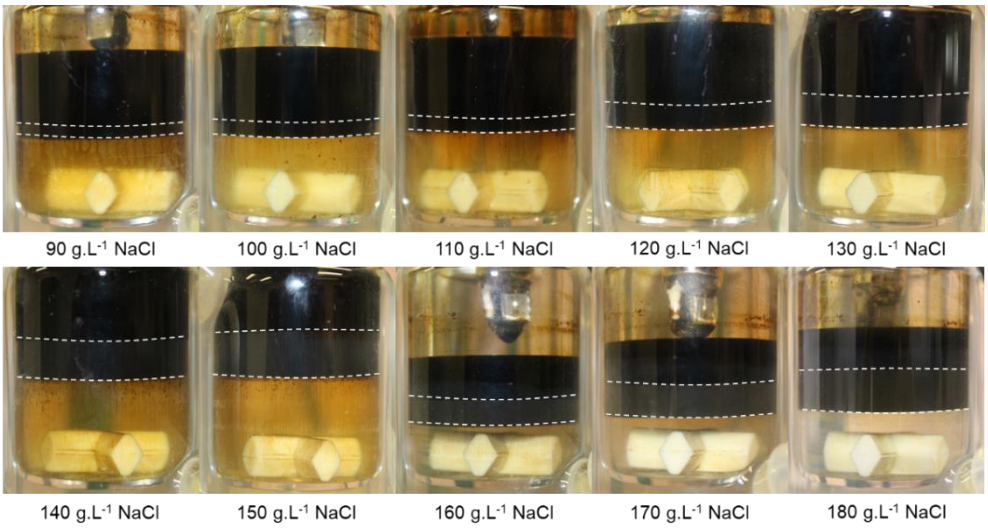


Figure II.9 : Photographies des microémulsions de type WIII obtenue à l'équilibre pour chaque formulation optimale déterminée par mesure de PIT pour le système [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$]/brut CM/$NaCl_{aq}$ à différentes salinités. Les lignes blanches pontillées indiquent les frontières de la phase microémulsion WIII

Comme indiqué par la figure 8, l'augmentation de salinité induit une diminution de la PIT pour un même système pétrolier. Cette évolution inverse de la salinité par rapport à la température est en accord avec les précédentes études réalisées avec des mélanges similaires de tensioactifs où la perte d'hydrophilie du tensioactif non-ionique avec l'élévation de température est prédominante [179,180]. De plus, la figure 9 indique que chaque inversion de phase enregistrée est nette et permet d'obtenir à la formulation optimale une microémulsion de type WIII à l'équilibre avec un volume de phase médiane augmentant considérablement avec la salinité. D'après Ghosh *et al.*, le rapport de solubilisation est proportionnel à l'inverse du logarithme de la salinité en considérant le même système de tensioactifs dans le cas d'huiles modèles [181]. Cette corrélation est également vérifiée pour notre système pétrolier comme indiqué par la figure 10. Néanmoins, elle n'est plus valable si on change l'huile pétrolière même en conservant le système de tensioactifs du fait de la présence d'espèces tensioactives endogènes au pétrole qui perturbent le système de tensioactifs synthétiques. Ces tensioactifs endogènes feront l'objet d'une étude plus approfondie par la suite.

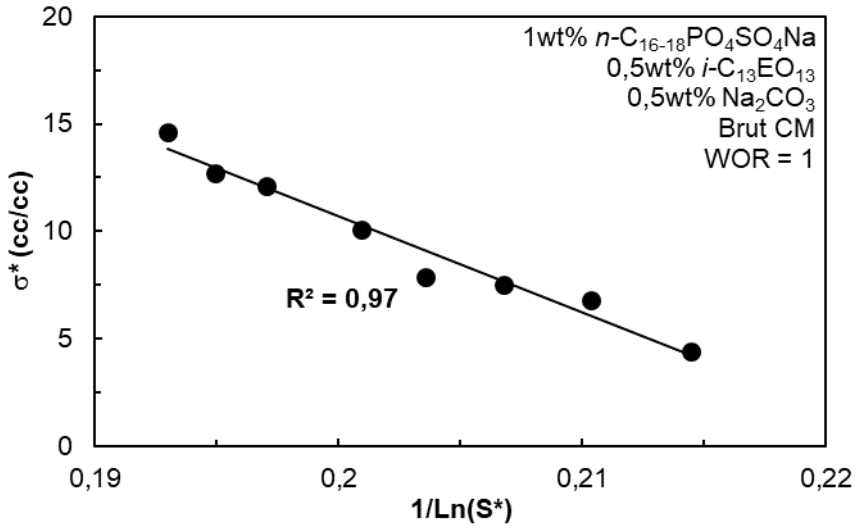


Figure II.10 : Corrélation entre le rapport de solubilisation à l'optimum σ et le logarithme de la salinité pour le système étudié*

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

D'après l'équation du HLD [90], la température évolue inversement à la salinité pour les tensioactifs non-ioniques (Eq. 2) et dans le même sens pour les tensioactifs ioniques (Eq. 3), car le coefficient de température c_T est positif pour les tensioactifs non-ioniques et négatif pour les ioniques. Dans le cas des tensioactifs non-ioniques, la température optimale (PIT) est corrélée linéairement avec la salinité optimale, tandis qu'elle est corrélée avec le logarithme de la salinité optimale pour les ioniques. La figure 11 présente l'évolution de la PIT en fonction de la salinité pour les 5 huiles pétrolières avec le même système de tensioactifs. Dans ces systèmes pétroliers, aucun ajout de carbonate de sodium n'a été effectué pour ne pas neutraliser les tensioactifs endogènes (acides naphténiques) et pour ne pas perturber le système de tensioactifs synthétiques.

$$PIT = -\frac{1}{c_T}.Ln(S^*) + \frac{k}{c_T}.EACN - \frac{\sigma}{c_T} + 25 \qquad (II.3)$$

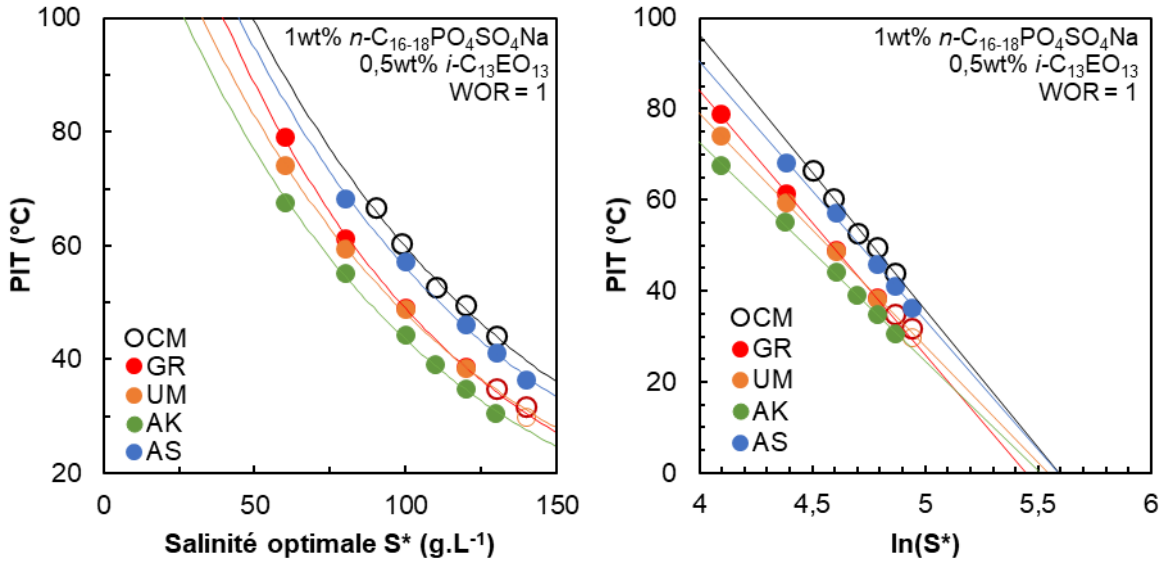


Figure II.11 : Evolution de la PIT en fonction de la salinité avec les différentes huiles pétrolières et le même système de tensioactifs [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$] selon une échelle linéaire (gauche) ou logarithmique (droite). Les cercles vides indiquent une obtention de phases visqueuses au lieu de la microémulsion WIII recherchée

D'après la figure 11, le mélange de tensioactif ionique et non-ionique avec des huiles pétrolières est en accord avec l'équation du HLD pour les tensioactifs ioniques mais avec un paramètre c_T positif. Ainsi, la pente de la régression logarithmique noté « a » permet de calculer le paramètre de température c_T caractéristique du système de tensioactif. Cette pente est théoriquement indépendante de la nature de l'huile et le coefficient c_T unique pour chaque système de tensioactifs. Pourtant la figure 11 montre clairement des variations de pente lorsqu'on change d'huile pétrolière (± 10% en moyenne), ce qui implique que le coefficient de température du système de tensioactif change avec elle. Ce phénomène peut s'expliquer, non pas par la présence de tensioactifs endogènes, mais par la solubilisation partielle du tensioactif non ionique dans l'huile pétrolière qui est plus ou moins important selon la composition chimique du pétrole étudié [43,147,182,183]. Cette solubilisation partielle du tensioactif non-ionique va entrainer une modification du ratio entre tensioactifs ioniques et non-ioniques situés à l'interface et donc modifier cette valeur de c_T comme indiqué par le tableau 2.

© 2020 Tous droits réservés.

Tableau II.2 : Valeurs de c_T du système de tensioactifs [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$] pour chaque huile pétrolière

Système de tensioactifs	Huile pétrolière	pente (°C)	c_T ($°C^{-1}$)
1wt% *n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + 0,5wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	CM	-61	0,017
	GR	-58	0,017
	UM	-51	0,019
	AK	-48	0,021
	AS	-57	0,018

Les valeurs de c_T obtenues sont globalement plus faible que celles des tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés souvent approximées à 0,06 $°C^{-1}$ [90]. Dans le cas des tensioactifs ioniques, cette valeur de c_T est négative avec -0,01$°C^{-1}$ [90], ce qui est en accord avec nos valeurs plus faible car pour cette étude des mélanges de tensioactifs ioniques et non-ioniques sont utilisés. Cette hypothèse est confortée par la littérature pour laquelle l'addition de groupements EO et de tensioactifs anioniques rallongés modifie ce paramètre [147,179]. Cette évolution des valeurs de c_T est liée au pourcentage de résines de chaque brut comme démontré par la figure 12. En effet, la fraction des résines regroupe toutes les molécules du brut pétrolier possédant des hétéroatomes tels que l'oxygène, le souffre ou l'azote, et dans laquelle les tensioactifs polyéthoxylés sont fortement solubles suite à des équivalences de structures chimiques. On observe que plus la fraction de résines est élevée, plus le paramètre c_T du système de tensioactifs diminue. Ce résultat évolue dans le sens attendu car plus la fraction de résine est importante plus la solubilisation des tensioactifs non-ioniques éthoxylés est grande. Ainsi, l'interface devient plus pauvre en tensioactifs non-ionique par rapport aux ioniques et donc la valeur de c_T diminue d'autant plus pour tendre vers celle attribuée aux tensioactifs anioniques.

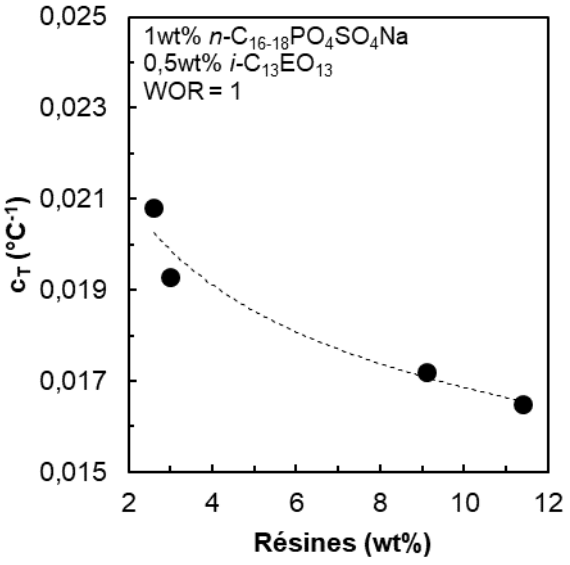


Figure II.12 : Evolution des valeurs de c_T en fonction du pourcentage de résines de chaque brut pétrolier

Cette méthode peut également être utilisée pour différencier les systèmes de tensioactifs suivant leurs sensibilités plus ou moins grande à la température comme indiqué par la figure 13. Cette figure présente l'influence du système de tensioactifs sur le comportement de phase d'un brut particulier suivant des mesures de PIT à différentes salinités. Cette méthode possède également l'avantage de déterminer le coefficient c_T pour n'importe quel mélange de tensioactifs anioniques et non-ioniques (Tableau 3), et peut être généralisée à d'autres mélanges comportant la présence d'alcools par exemple.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

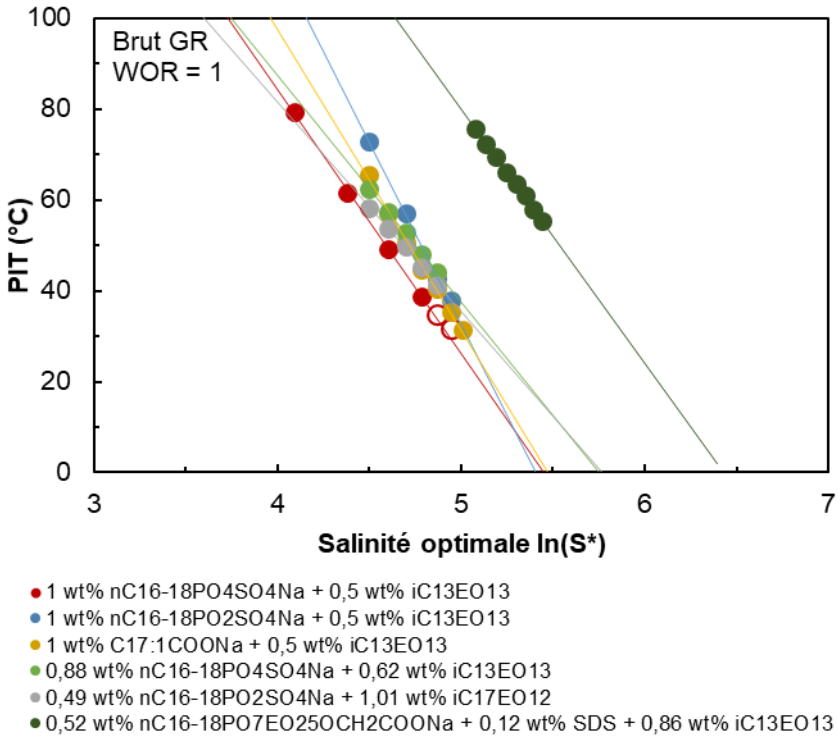


Figure II.13 : Evolution de la PIT en fonction de la salinité avec différents systèmes de tensioactifs et la même huile pétrolière GR. Les cercles vides indiquent une obtention de phases visqueuses au lieu de la microémulsion WIII recherchée

Tableau II.3 : Valeurs de c_T de différents systèmes de tensioactifs avec une même huile pétrolière GR

Système de tensioactif	pente (°C)	c_T ($°C^{-1}$)
1wt% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 0,5wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	-58,1	0,017
1wt% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ + 0,5wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	-80,1	0,013
1wt% $C_{17:1}COONa$ + 0,5wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	-66,2	0,015
0,88wt% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 0,62wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	-49,9	0,020
0,49wt% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ + 1,01wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	-46,1	0,022
0,52wt% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$ + 0,12wt% SDS + 0,86wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	-55,9	0,018

Les résultats indiquent que l'augmentation du nombre de groupes EO et PO dans les structures des tensioactifs contribuent à augmenter cette valeur de c_T, et donc leur sensibilité à la température. Cette évolution est assez logique dans la mesure où ce sont les groupes EO et PO qui sont les plus sensibles aux variations de températures et non les têtes ioniques. De la même manière, la sensibilité due à la température augmente d'avantage quand on augmente la proportion de tensioactif non-ionique polyéthoxylés par rapport aux tensioactifs ioniques.

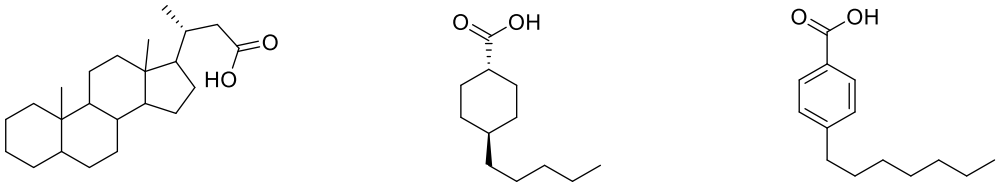
De manière générale, l'évolution de la PIT à différentes salinités suit une corrélation logarithmique linéaire qui reste valable pour les huiles pétrolière. Cette corrélation peut, par la suite, être utilisée pour prédire la salinité pour atteindre la formulation optimale à la température de réservoir. Si cette méthode reste plus rapide que les balayages en salinité classiques à l'équilibre, elle reste néanmoins assez longue car elle requiert de nombreuses mesures d'inversion de phase successives à différentes salinités fixées.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

2.2.3. Influence de l'ajout de base

Dans le cas de la formation de phases visqueuses, il est recommandé d'ajouter une base pour neutraliser les tensioactifs endogènes du pétrole, dont en particulier, les acides naphténiques. Ces espèces endogènes vont créer du désordre dans les films de tensioactifs déjà présents et accélérer les temps de déphasage ainsi qu'augmenter la solubilisation apparente de l'huile dans les phases microémulsions WIII [56]. Ces acides naphténiques sont des acides carboxyliques aliphatiques et aromatiques (figure 14) présents naturellement dans le pétrole et qui, une fois neutralisés, permettent d'abaisser la tension interfaciale entre l'eau et l'huile. Ces composés peuvent stabiliser également des émulsions E/H et H/E, ainsi qu'induire un déphasage rapide suivant leurs concentrations et le pH de la phase aqueuse [184,185]. L'utilisation de base possède également d'autres avantages tels que la réduction de l'absorption des tensioactifs anioniques sur les roches du réservoir par inversion de la charge positive de surface [186–188] et de diminuer la séquestration des tensioactifs par les ions divalents du réservoir [189]. Le type de roche est également important à considérer dans le choix de la base. En effet, il a été démontré que l'addition de Na_2CO_3 semble plus efficace que celle de KOH pour réduire l'absorption des tensioactifs sur les roches calcites et dolomites du réservoir [117,190–193].



Acide 5-β-Cholanique | Acide 4-pentylcyclohexane carboxilique | Acide heptylbenzoïque

Figure II.14 : Structures typiques d'acides naphténiques [184]

Ces acides naphténiques, étant très lipophiles, vont contribuer à diminuer les salinités optimales [48]. Dans le but de définir l'impact de l'ajout de base sur le système de tensioactifs, différentes mesures de PIT ont été réalisées à différentes salinités et avec différents bruts pétroliers pour un système de tensioactifs particulier en présence et sans ajout de base (Na_2CO_3) comme indiqué par la figure 15.

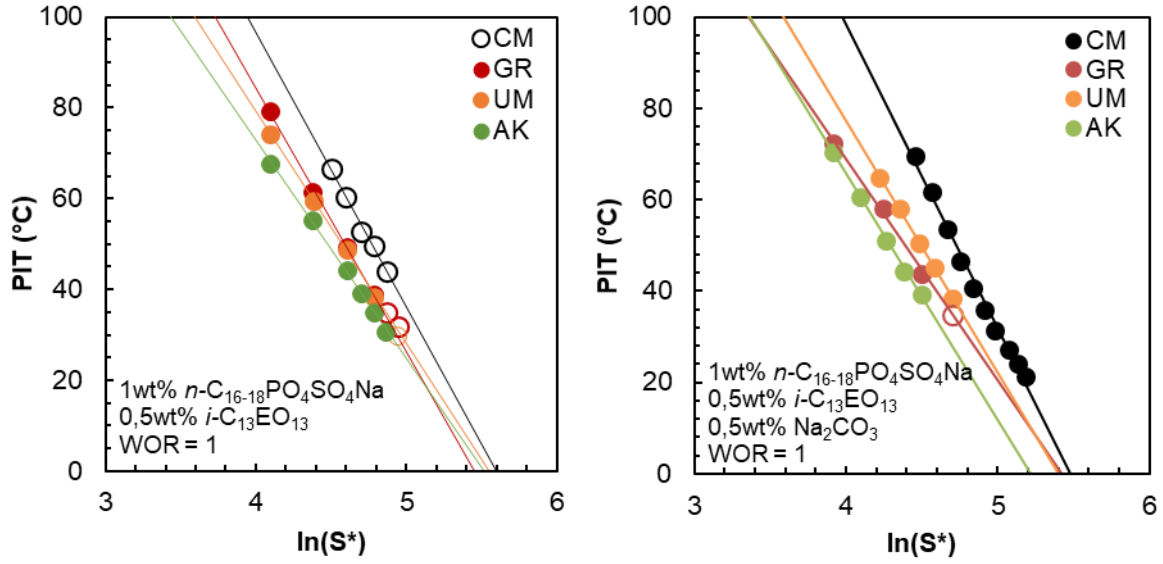


Figure II.15 : Evolution de la PIT en fonction de la salinité avec les différentes huiles pétrolières et le même système de tensioactifs [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$] sans Na_2CO_3 (gauche) et avec (droite). Les cercles vides indiquent une obtention de phases visqueuses au lieu de la microémulsion WIII recherchée

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Comme indiqué précédemment, l'ajout de base permet d'obtenir des phases microémulsion WIII dans le cas du brut CM à des salinités plus faibles que pour le système synthétique associé. Le calcul des pentes entre la PIT et le logarithme de la salinité permet de déterminer une différence de sensibilité à la température due à l'ajout de Na_2CO_3 noté Δc_T (tableau 4). Cette différence de sensibilité semble être de même nature pour les bruts pétrolier CM, UM et AK pour lequel un ajout de base provoque une diminution de cette sensibilité. Dans le cas du brut GR, il semble que l'ajout de Na_2CO_3 induit la formation de tensioactifs endogènes plus thermosensibles que les tensioactifs synthétiques initiaux du fait de la valeur positive de Δc_T. Dans tous les cas la variation sur le paramètre c_T reste faible lors de l'ajout de base, ce qui indique que la sensibilité à la température du système de tensioactif n'est pas tellement affectée par cet ajout.

Tableau II.4 : Valeurs de différence de c_T due à l'ajout de Na_2CO_3 avec le système de tensioactif [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$] pour chaque huile pétrolière

Huile pétrolière	**pente (°C) sans Na_2CO_3**	**c_T ($°C^{-1}$) sans Na_2CO_3**	**pente (°C) avec Na_2CO_3**	**c_T ($°C^{-1}$) sans Na_2CO_3**	**Δc_T ($°C^{-1}$)**
CM	-60,5	0,0165	-66,5	0,0150	-0.0015
GR	-58,1	0,0172	-48,5	0,0206	0.0034
UM	-51,2	0,0193	-55.1	0,0182	-0.0011
AK	-48,1	0,0208	-48.5	0,0206	-0.0002

2.3. L'inversion de phase dynamique en salinité pour l'EOR

2.3.1. Systèmes modèles

La PIT dynamique permet de repérer la température pour laquelle on obtient la formulation optimale d'un système SOW pétrolier à salinité fixée. Cette technique d'analyse présente l'inconvénient d'utiliser un paramètre qui est normalement constant pour l'application EOR comme variable de formulation. La salinité, qui est fixée lors d'une expérience de PIT dynamique, est quant à elle, le paramètre ajustable lors de l'application EOR. Bien qu'il soit possible de réaliser des corrélations dans le but d'estimer la salinité optimale en PIT dynamique, elles ne permettent pas une mesure expérimentale directe comparable aux balayages en salinité à l'équilibre. Il a également été démontré que la mesure de l'inversion de phase standard par variation de la salinité (en statique) permet de repérer également la formulation optimale pour un système modèle SDS/1-pentanol/NaCl/Kérosène [176].

La conception d'un système de mesure permettant une mesure dynamique de l'inversion de phase en salinité doit par conséquent aboutir à la détermination de la formulation optimale. Une telle mesure doit conserver les autres paramètres de formulation constants pour être représentative, à savoir la température mais aussi la concentration en tensioactifs et le WOR. Le montage présenté par la figure 16 permet une mesure de l'inversion de phase dynamique en salinité tout en maintenant la concentration en tensioactifs constante via un pousse-seringue automatique qui ajoute de faibles débits de solutions salées de même concentration en tensioactifs. Un deuxième pousse-seringue est également présent pour ajouter l'huile à un débit similaire de manière à maintenir le WOR constant (voir partie expérimentale).

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

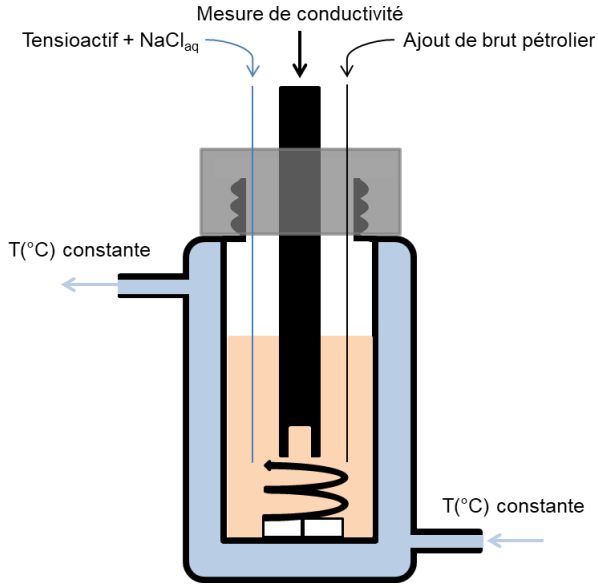


Figure II.16 : Schéma du montage expérimental de détection de l'inversion de phase dynamique en salinité

La méthode de mesure développée pour détecter la salinité d'inversion de phase a été baptisée SPI dynamique (Salinity Phase Inversion). Elle permet d'étudier les systèmes SOW selon deux protocoles. Le premier consiste à augmenter progressivement la concentration en sels de l'émulsion sous agitation en ajoutant une solution aqueuse de même concentration en tensioactifs avec une salinité élevée à une émulsion de départ de faible salinité. Cette première méthode présente un sérieux inconvénient dans la mesure où les tensioactifs sont souvent insolubles à forte salinité, et particulièrement pour les tensioactifs ioniques. En vue d'injecter des solutions aqueuses homogènes, un protocole alternatif est préféré où l'inversion de phase est induite par dilution progressive de cette concentration en sel. Cette dilution est réalisée par ajout d'une solution aqueuse de même concentration en tensioactifs avec une faible salinité à une émulsion de départ ayant une salinité élevée. Les faibles débits des pousse-seringues présentent une très bonne reproductibilité indiquant une bonne précision des valeurs de concentration en sels au sein du système (Annexe 5).

Contrairement à la PIT, le profil de d'inversion par variation de la salinité (SPI) en conductivité est toujours le même quel que soit le type de tensioactifs utilisées (ionique ou non ionique). A faible salinité, le système possède une conductivité élevée car il s'agit d'une émulsion H/E. Lors de l'augmentation de salinité, le profil de conductivité va s'inverser à une certaine salinité indiquant l'obtention d'une microémulsion WIII sous agitation. Et à salinité élevée, la conductivité du système est quasi-nulle, indiquant la formation d'une émulsion E/H. A titre d'exemple, deux systèmes SOW modèles ont été étudiés, le $C_{10}E_4$/*n*-octane/NaCl et l'AOT/*n*-décane/NaCl.

La figure 17 montre les profils obtenus pour les SPI du $C_{10}E_4$/*n*-octane/NaCl$_{aq}$ observés en dynamique par augmentation et diminution de salinité ainsi que l'inversion standard en statique et son diagramme de phase à l'équilibre associé. Cette figure montre également le profil de SPI du système AOT/*n*-décane/NaCl$_{aq}$ obtenu par diminution de la salinité ainsi que son diagramme de phase à l'équilibre. Le *n*-décane et le *n*-octane sont ajoutés en même proportion que pour la solution aqueuse, limitant ainsi l'augmentation de la fraction massique aqueuse. Dans le cas de l'AOT, la zone de WIII est effectivement corrélée avec l'inversion en conductivité et à son pic consécutif. Les valeurs de conductivité de ce pic semblent être induites par la formation de la microémulsion pour laquelle il a déjà été observé une conductivité non nulle dans la littérature [194].

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

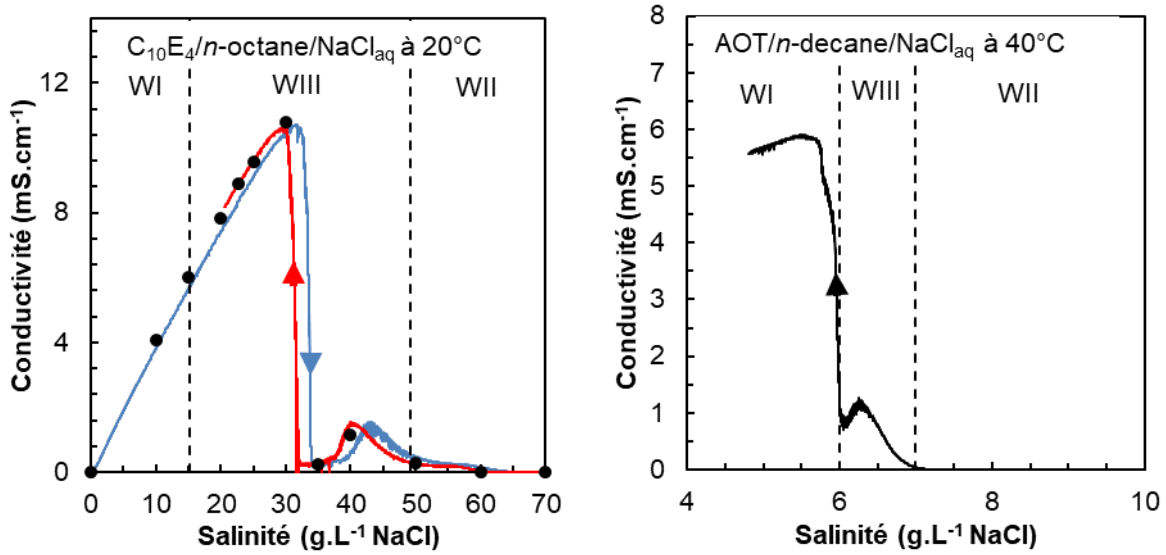


Figure II.17 : (gauche) SPI du système 3wt% $C_{10}E_4$/n-octane/$NaCl_{aq}$ à 20°C avec f_w = 0,5 enregistrée en augmentant (courbe bleue) et en diminuant (courbe rouge) la salinité de la phase aqueuse, ainsi que l'inversion de phase standard réalisée en statique (points noirs). (droite) SPI du système 5% AOT/n-décane/$NaCl_{aq}$ à 40°C avec f_w = 0,5 enregistrée en diminuant la salinité de la phase aqueuse

Comme présenté par la figure 17, la SPI est obtenue à 35 $g.L^{-1}$ NaCl pour le système 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-octane/$NaCl_{aq}$ et est un peu élevée comparée à la salinité optimale de 21 $g.L^{-1}$ NaCl prédite par l'équation du HLD [90,195] (Annexe 6). Néanmoins, cette SPI est située au centre de la zone d'obtention de la microémulsion WIII et permet donc de repérer rapidement et efficacement la formulation optimale pour des systèmes SOW avec des tensioactifs non-ioniques. Le profil de conductivité suit la tendance escomptée avec une augmentation proportionnelle à la concentration en sel de la phase aqueuse jusqu'à la chute de la conductivité quand le système passe d'une émulsion H/E à E/H. A cet instant, le signal présente des valeurs résiduelles de conductivité entre 35 $g.L^{-1}$ et 60 $g.L^{-1}$ NaCl avec un maximum secondaire centré sur 43 $g.L^{-1}$ NaCl. Ce rebond est répétable avec l'expérience inverse en diminuant la salinité, ce qui indique que ces valeurs résiduelles ne sont pas dues à des artefacts de procédé mais sont caractéristiques des changements de la phase microémulsion WIII sous agitation durant le gradient de salinité. Une mesure de la salinité optimale peut être établie par une des deux méthodes d'augmentation ou de diminution de salinité du fait du faible hystérésis de 2 $g.L^{-1}$ NaCl présent entre les deux inversions. De la même façon, l'inversion de phase standard déterminée à l'équilibre coïncide avec la SPI enregistrée en dynamique. Cette correspondance est en accord avec la littérature où une faible marge d'erreur avait également été déterminée pour l'inversion dynamique en température [169].

Dans le cas du système AOT/*n*-décane/$NaCl_{aq}$, la chute et les valeurs résiduelles de conductivité coïncident exactement avec la zone de formation de la microémulsion WIII à l'équilibre. Ce résultat confirme une fois de plus la correspondance entre la formulation optimale à l'équilibre et la SPI déterminée de façon dynamique. La valeur de SPI de 6 $g.L^{-1}$ NaCl obtenue est également similaire à celle prédite par l'équation du HLD [196] (Annexe 7). Une détermination aussi précise nécessite un maintien constant des autres variables impactées par l'ajout de solution salée tels que la concentration et la fraction massique de tensioactif (Annexe 8), et plus particulièrement quand la zone d'obtention de la microémulsion WIII est étroite comme c'est le cas pour le système AOT/*n*-décane/$NaCl_{aq}$. Du fait de la grande hygroscopie caractéristique de l'AOT, des différences entre nos valeurs et celles de la littérature peuvent apparaitre car la tendance hygroscopique de l'AOT modifie son diagramme de phase à l'équilibre.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

En effet, l'hydrolyse de l'AOT, ainsi que la présence de traces de produits de départ, engendrent la formation de dérivés amphiphiles de types ethyl-hexyl alcools en tant que produits secondaires qui induisent des variations importantes au niveau des conditions d'obtention de la formulation optimale [90,183,197]. Dans ce sens, différents résultats ont été explicités par Kahlweit *et al.*, pour qui la zone de formation de la microémulsion WIII va de 7 à 9 $g.L^{-1}$ NaCl [198].

2.3.2. Systèmes pétroliers

Comme la SPI permet de trouver rapidement les conditions d'obtention de la formulation optimale dans le cas des systèmes SOW avec des huiles modèles, cette technique pourrait se révéler d'intérêt pour le cadre EOR où la détermination rapide de la salinité optimale reste un défi à relever. En vue d'évaluer l'intérêt de cette méthode avec les systèmes pétroliers réels, des mélanges de tensioactifs EOR ioniques et non ioniques avec des huiles pétrolières ont été étudiés. La figure 18 présente le profil de conductivité en fonction de la salinité pour le système [*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$]/Huile GR/$NaCl_{aq}$ à WOR=1 et à 55°C. Parallèlement à cette expérience, un diagramme de phase et des mesures de tension interfaciale ont été effectuées sur le même système à l'équilibre pour identifier précisément et sans ambiguïté la formulation optimale (*cad* le minimum de tension obtenu de l'intersection des courbes de tension H/E et E/H).

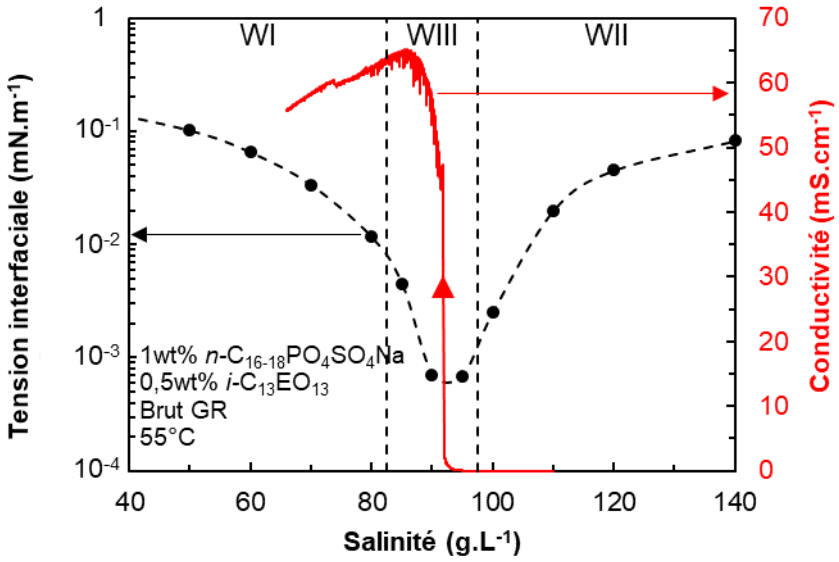


Figure II.18 : Identification de la formulation optimale du système [n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$]/Huile GR/$NaCl_{aq}$ à WOR=1 et à 55°C suivant une mesure de SPI dynamique en diminuant la salinité de la phase aqueuse (courbe rouge) et par mesure de tension interfaciale (points noirs) du système à l'équilibre

Comme présenté par la figure 18, la SPI coïncide exactement avec le minimum de tension interfaciale caractéristique de la formulation optimale. Tout comme pour les systèmes modèles, la chute de conductivité permettant la mesure de la SPI intervient dans la gamme de salinité où la tension interfaciale est ultra-basse avec des valeurs atteignant 5.10^{-4} $mN.m^{-1}$ pour ce système pétrolier. Pour comparaison, l'équation de Huh donne une valeur de tension de $2,5.10^{-3}$ $mN.m^{-1}$ pour le même système suivant son ratio de solubilisation de 11 cc/cc et en prenant a_H comme étant égal à 0,42 $mN.m^{-1}$ qui est représentatif de la majorité des tensioactifs [151]. Cette valeur prédite apparait assez élevée comparée à la valeur réelle de tension interfaciale du fait que le coefficient a_H de 0,42 $mN.m^{-1}$ semble peu adapté à ce système de tensioactifs. Dans le cas présent, ce coefficient est estimé à 0,09 $mN.m^{-1}$.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Dans tous les cas, ce résultat indique que la SPI dynamique peut être appliquée à des systèmes pétroliers composés de mélanges de tensioactifs ioniques et non-ioniques pour détecter rapidement et efficacement les conditions d'obtention de la formulation optimale. L'allure du profil de tension interfaciale est similaire à ceux reportés dans la littérature en utilisant la salinité comme variable de formulation pour les tensioactifs ioniques [199,200], la température [201] ou le nombre d'oxyde d'éthylène pour les tensioactifs non-ioniques [202].

De plus, comme mentionné précédemment, les systèmes pétroliers peuvent aboutir à des phases visqueuses à la place de phases microémulsion WIII si la compatibilité entre l'huile pétrolière et le système de tensioactifs n'est pas adéquate. L'obtention de ces phases visqueuses est un inconvénient majeur pour l'application EOR dans la mesure où elles vont contribuer à réduire la mobilité des fluides que l'on injecte au sein du réservoir [47]. Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que la forme du profil d'inversion en température est un indicateur de l'obtention ou non de phase microémulsion WIII (voir figure 5). Cette propriété inhérente à l'inversion de phase thermo-induite reste également vraie dans le cas d'une variation continue de salinité comme le montre la figure 19. Cette figure présente la SPI d'un système de tensioactifs donnant des phases visqueuses avec l'huile pétrolière GR ainsi que les mesures de tension interfaciale associées.

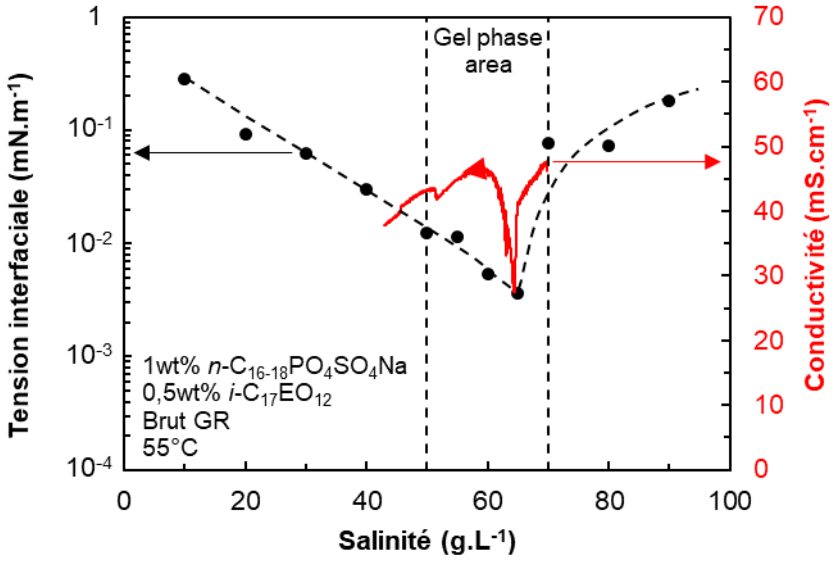


Figure II.19 : Mesures de SPI pour un système pétrolier donnant des phases visqueuses (courbe rouge) obtenue par diminution continue de la salinité et valeurs de tension interfaciale à l'équilibre (points noirs)

En effet, les deux systèmes de tensioactifs (figure 18 et 19) sont composés du même tensioactif ionique avec différents tensioactifs non-ioniques. Le système avec le tensioactif le plus hydrophile, le *i*-$C_{13}EO_{13}$, donne une microémulsion WIII à l'équilibre à la salinité d'inversion et présente un profil de conductivité fluide et continue, tandis que le *i*-$C_{17}EO_{12}$, plus hydrophobe, induit la formation de phases visqueuses et présente une absence d'inversion à la salinité associée ainsi que des valeurs de tension plus élevées (Annexe 9). L'allure du profil de SPI est donc un descripteur pertinent pour prédire le comportement de phase à l'équilibre des systèmes pétroliers. Il donne un premier résultat rapide vis-à-vis de la capacité d'un système de tensioactifs à former une microémulsion WIII avec une huile pétrolière quelconque. Ce système pétrolier [*n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{17}EO_{12}$]/Huile GR/$NaCl_{aq}$ a déjà été étudié en inversion de phase en température avec une PIT estimée grossièrement à 37°C pour 70 $g.L^{-1}$ NaCl (voir figure 5). Ici, dans le cadre de l'inversion de phase dynamique en salinité, on obtient une SPI de 65 $g.L^{-1}$ NaCl environ pour une température de 55°C.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

L'évolution de la salinité, qui diminue lorsque la température augmente, est cohérente avec le HLD et les corrélations sur les systèmes pétroliers démontrées précédemment. De manière générale, la correspondance entre la SPI et la PIT pour un même système pétrolier se vérifie comme le montre la figure 20. Cette figure présente deux systèmes pétroliers différents pour lesquels une expérience de PIT et de SPI dynamique ont été effectuées.

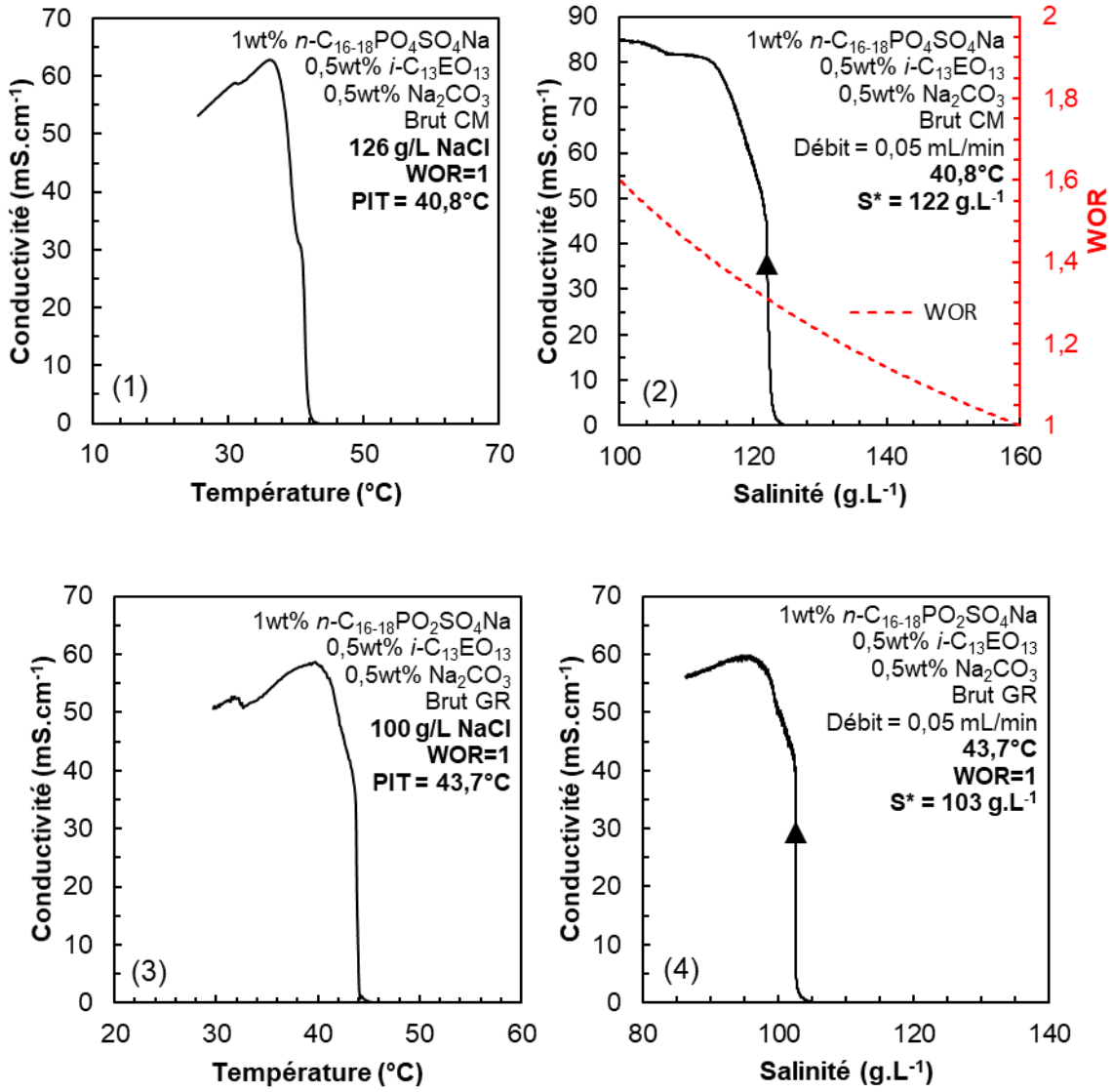


Figure II.20 : Inversions de phase dynamique en température (gauche) et en salinité (droite) pour le même système pétrolier considérant (1) avec (2) et (3) avec (4)

On remarque premièrement que le système [*n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$ + Na_2CO_3]/Huile CM/$NaCl_{aq}$ possède une PIT de 40,8°C à une salinité fixée de 126 g.L^{-1} NaCl et quand on réalise la même expérience en salinité, on obtient une SPI de 122 g.L^{-1} NaCl pour une température fixée à 40,8°C. On a donc un écart de 3,2% pour la salinité optimale déterminés entre les deux méthodes dynamiques. Ceci valide la correspondance entre la salinité et la température optimale même si le WOR n'est pas maintenu constant ici. En effet, la modification du WOR engendré par l'ajout de la solution aqueuse de tensioactifs diluée en sels n'a que peu d'influence dans ces proportions sur la salinité optimale du système comme démontré par Salager *et al.* [35] avec des huiles modèles. Si le WOR est maintenu constant, cet écart de salinité est sensiblement identique comme indiqué par les PIT et SPI dynamiques du système [*n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$ + Na_2CO_3]/Huile GR/$NaCl_{aq}$ pour lesquels l'écart de salinité optimale est de 2,9%.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Dans ce sens, l'utilisation de l'expérience de SPI peut être un outil intéressant pour étudier les influences des paramètres croisés tels que la température ou la concentration en tensioactif sur la formulation optimale des systèmes pétroliers. La figure 21 montre l'influence de la température sur la SPI du système [*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$ + Na_2CO_3] avec l'huile CM.

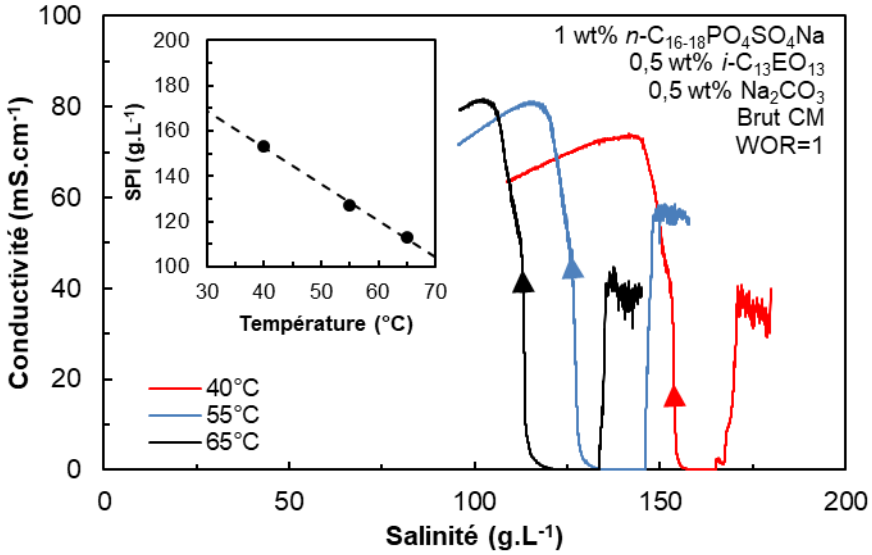


Figure II.21 : Influence de la température sur la SPI du système pétrolier [n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$ + Na_2CO_3]/Huile CM/$NaCl_{aq}$

Comme présenté par la figure 21, l'augmentation de température induit une diminution de l'hydrophilie du tensioactif non-ionique du fait de la déshydratation progressive de sa tête polaire. Ceci se traduit par une diminution de la salinité optimale. Le même effet se produit pour les groupes PO du tensioactif ionique rallongé, alors que sa tête ionique devient de plus en plus hydrophile avec l'élévation de température. Le fait que le système de tensioactif devient plus hydrophobe avec cette élévation de température indique que les groupes EO et PO sont beaucoup plus impactés par la température que la tête ionique du tensioactif. Cette hypothèse sera examinée plus en détails dans le chapitre suivant. Ce même phénomène pour lequel l'élévation de température induit une diminution de l'hydrophilie du tensioactif a été remarqué par Hammond *et al.* avec la même famille de tensioactifs et des huiles modèles [203]. Cet effet de la température peut également être expliqué par le concept du HLD pour lequel une augmentation de température induit une diminution de salinité pour maintenir la formulation optimale définie par HLD = 0 dans le cas de mélanges de tensioactifs ioniques et non-ioniques (valeurs de c_T positives) [90].

L'évolution de la SPI est linéaire avec la température, indiquant que le système de tensioactifs se comporte comme un mélange linéaire. Il est également important de remarquer que ces expériences ont été réalisées en diminuant continuellement la salinité de la phase aqueuse. Pour ce système de tensioactifs, le profil d'inversion présente des valeurs résiduelles de conductivité à des hautes salinités qui sont dues à une dispersion inhomogène des gouttelettes au commencement de l'émulsification. En effet le système SOW à l'équilibre donnent une microémulsion de type WII mais l'agitation ne permet pas d'obtenir la morphologie classique d'une émulsion E/H. Cette hypothèse est appuyée par le fait qu'il est difficile d'incorporer l'eau injectée dans les gouttelettes de l'émulsion E/H. La diminution de la salinité proche de l'optimum induit une diminution de la tension interfaciale favorisant une dispersion efficace des gouttelettes ainsi que des valeurs très basses de conductivité caractéristiques d'une émulsion E/H classique.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Comme présenté par la figure 22, qui montre l'influence de la concentration en co-tensioactif non-ionique sur la SPI, plus la concentration en tensioactif est importante et moins est visible ce phénomène du fait d'une meilleure stabilisation et dispersion des gouttelettes loin de la formulation optimale.

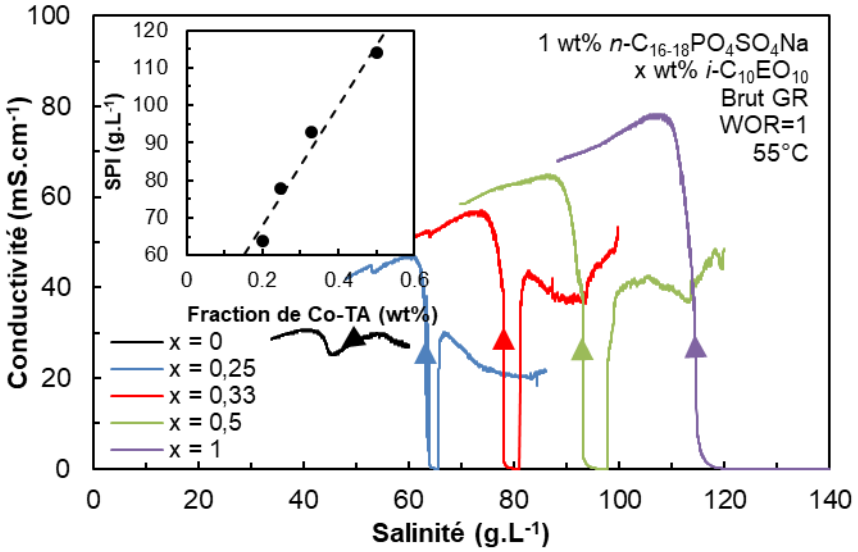


Figure II.22 : Influence de la concentration en co-tensioactif non-ionique sur la SPI du système pétrolier [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{10}EO_{10}$]/Huile GR/$NaCl_{aq}$

Contrairement à la température, l'augmentation de la concentration en co-tensioactif non-ionique induit une augmentation de l'hydrophilie du système de tensioactifs qui a pour effet de déplacer la formulation optimale vers de plus hautes salinités. Dans ce sens, une évolution similaire a été remarquée par Salager *et al.* [204]. De la même manière que pour la température, l'évolution de la SPI avec la fraction de co-tensioactif dans le mélange ionique/non-ionique est linéaire. L'intervalle de salinité pour lequel de faible valeurs de conductivité sont obtenues se réduit d'autant plus que la concentration en co-tensioactif non-ionique diminue. Cette évolution indique qu'il existe une concentration limite de co-tensioactif pour laquelle il n'y a plus de formation de microémulsion WIII à l'équilibre caractérisée par une non inversion analogue à la courbe noire.

En vue de démontrer l'intérêt de la SPI à prédire la salinité optimale pour les applications EOR, une série de systèmes pétroliers présentant différents systèmes de tensioactifs, huiles pétrolières et températures de travail ont été testés par SPI dynamique et par balayage en sel classique à l'équilibre. Les résultats obtenus, indiqués dans le tableau 5 et la figure 23, rendent compte d'une très bonne correspondance entre la SPI déterminée en dynamique et la salinité optimale obtenue à l'équilibre avec une erreur maximale de 10%. Cela implique que les conditions pour obtenir la formulation optimale pour des applications EOR peuvent être déterminées rapidement, en moins de 30 minutes, par la méthode de SPI dynamique par rapport au balayage en sel à l'équilibre classiquement effectués. Dans le cas des systèmes de tensioactifs aboutissant à des phases visqueuses, la correspondance entre la SPI, déterminée au minimum du signal de conductivité du fait de la non-inversion de ces systèmes, et la salinité dite de « gels » est plus difficile avec une déviation maximale de 38%. Cette forte valeur d'erreur indique que les propriétés dynamiques de telles émulsions sont très peu corrélées avec leurs comportements de phase à l'équilibre qui est sûrement due à de forts effets de viscosité.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau II.5 : Valeurs expérimentales obtenues de SPI, de salinité optimale à l'équilibre S et de rapport de solubilisation à l'optimum σ* pour les différents systèmes pétroliers testés*

Brut	Tensioactif ionique		Co-tensioactif		Base		T	S*	σ*	SPI
	Formule	wt%	Formule	wt%	Type	wt%	°C	g.L^{-1}	cc/cc	g.L^{-1}
GR	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	-	-	55	89	11	91
GR	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{10}EO_{10}$	0.33	-	-	55	60-70[§]	N/A	77[†]
GR	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{10}EO_{10}$	0.5	-	-	55	85	10	91
GR	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{10}EO_{10}$	1	-	-	55	110	5	114
GR	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{10}$	0.5	-	-	55	55-70[§]	N/A	73[†]
GR	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{17}EO_{12}$	0.5	-	-	55	50-70[§]	N/A	64[†]
GR	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	2-BuOH	1.5	-	-	55	40-45[§]	N/A	49[†]
CM	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	Na_2CO_3	0.5	40	150	8	150
CM	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	Na_2CO_3	0.5	55	134	8	127
CM	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	Na_2CO_3	0.5	65	120	7	110
CM	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{0.1}SO_4Na$	0.25	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.0625	Na_2CO_3	0.5	55	81	24	85
CM	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{0.1}SO_4Na$	0.5	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.125	Na_2CO_3	0.5	55	79	20	80
CM +14% Toluene	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{0.1}SO_4Na$	0.25	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.0625	Na_2CO_3	0.5	55	55	30	53

[§] *: Non obtention de WIII, plage de salinité de « gel » obtenue entre la dernière microémulsion WI avant la première WII*

[†] *: SPI déterminée au point de non-inversion*

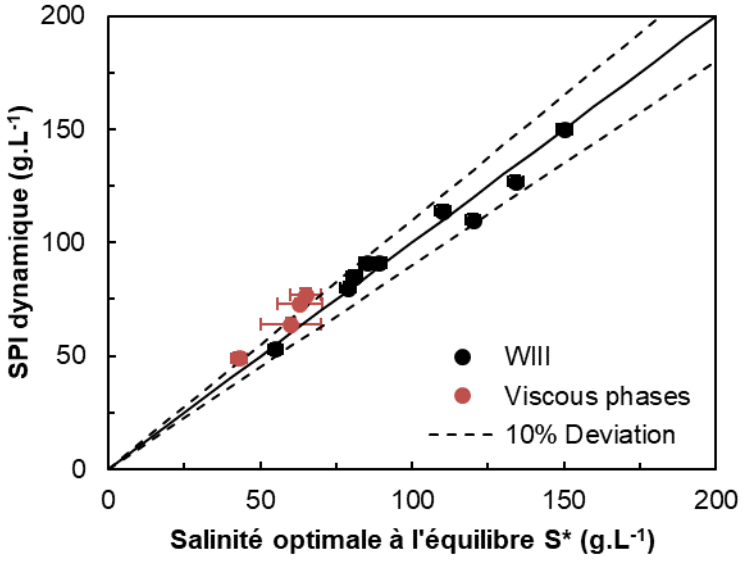


Figure II.23 : Corrélation entre la SPI déterminée en dynamique et la salinité optimale S déterminée à l'équilibre pour les différents systèmes pétroliers testés. Pour les systèmes donnant des phases visqueuses, la SPI correspond à la salinité de non-inversion*

© 2020 Tous droits réservés.

D'après les résultats disponibles au tableau 5 et à la figure 23, trois systèmes de tensioactifs sont décrits comme étant réellement efficaces avec des rapports de solubilisation supérieurs à 15 cc/cc. Cela s'explique par l'utilisation de tensioactifs rallongés anioniques en mélange avec des tensioactifs polyéthoxylés non-ioniques qui ont été trouvés particulièrement efficaces [205–207] et par l'addition de base qui révèle les tensioactifs endogènes des huiles pétrolières ayant un effet non négligeable sur l'efficacité de la solubilisation [187,208]. L'omission de ces tensioactifs endogènes dans le calcul du rapport de solubilisation est aussi une explication de ces hautes valeurs obtenues.

2.4. L'inversion de phase comme descripteur des propriétés à l'équilibre

2.4.1. Cas des mélanges de tensioactifs commerciaux avec des huiles pétrolières

Si la détection des conditions d'obtention la formulation optimale est de grande importance pour le domaine EOR, la détermination de la plage de salinité pour laquelle on obtient une microémulsion WIII est tout aussi importante. En effet, en vue d'effectuer un balayage efficace du réservoir, connaitre la zone de salinité où il y a formation de microémulsion WIII permet d'adapter en conséquence le gradient de salinité pour l'injection de la solution de polymères et de tensioactifs. Cette zone de salinité peut être estimée sur le profil d'inversion de phase comme démontré dans le cas du système modèle AOT/*n*-decane/$NaCl_{aq}$ à 40°C (figure 17) ou le système pétrolier [*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$]/Huile GR/$NaCl_{aq}$ à 55°C (figure 18). En ce sens, le profil de SPI pourrait renseigner sur la zone de salinité où des microémulsion WIII sont formées, et donc par la suite améliorer le balayage du réservoir. La figure 24 présente les profils de SPI de deux nouveaux systèmes pétroliers avec une détermination de leurs comportements de phases associés.

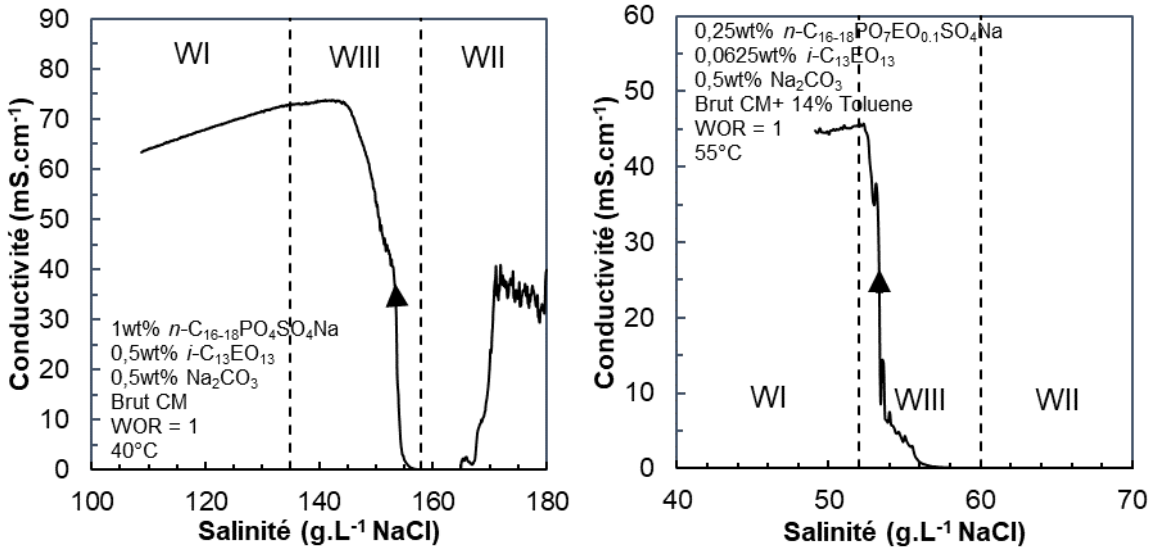


Figure II.24 : Determination des zones de salinité où il y formation de microémulsions WIII à l'équilibre et profils de SPI des systèmes [n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$ + Na_2CO_3]/Huile CM/$NaCl_{aq}$ à 40°C (gauche) et [n-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{0.1}SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$ + Na_2CO_3]/Huile CM + 14% Toluène/$NaCl_{aq}$ à 55°C (droite)

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

En considérant ces deux systèmes pétroliers en plus de ceux présentés précédemment, il est possible d'avoir une assez bonne estimation de la zone de salinité où les microémulsions WIII sont formées par observation du profil d'inversion. Cette zone peut être estimée en prenant le maximum du profil de conductivité comme la salinité d'entrée de cette zone (noté $S_{WI \rightarrow WIII}$) et la salinité pour laquelle la conductivité atteint des valeurs minimales (typiquement moins que 0,5 $mS.cm^{-1}$) comme salinité de sortie de la zone WIII (noté $S_{WIII \rightarrow WII}$). Cette méthode nécessite un profil de SPI « propre » avec un maximum et des valeurs minimales de conductivité bien identifiables. Malheureusement, tous les profils de SPI ne permettent pas de déterminer précisément la valeur de salinité d'entrée et de sortie de cette zone. Des difficultés d'identification peuvent être dues à un plateau de conductivité avant l'inversion rendant difficile la détermination du maximum de conductivité ou à des valeurs résiduelles de conductivité après inversion (dans le cas d'une diminution continue de salinité) caractéristique d'une émulsion inhomogène qui vient perturber la détermination de la salinité de sortie comme indiqué par la figure 25. Cette estimation de la zone de salinité où il y a formation de microémulsion WIII est donc à réserver au profil de SPI où la détermination des salinités d'entrée et de sortie de la zone WIII ne souffre d'aucune ambiguïté.

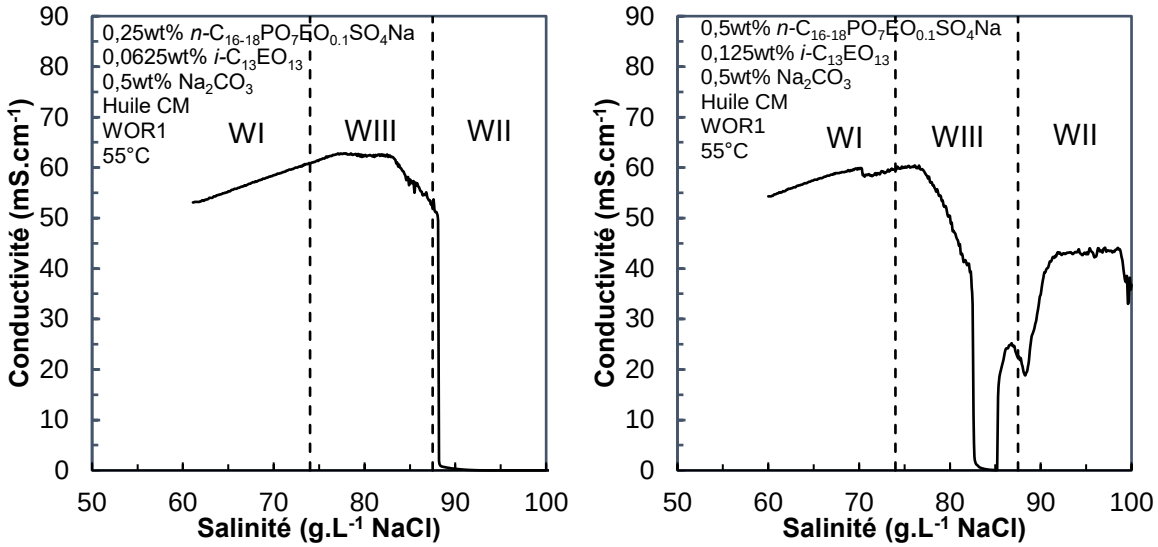


Figure II.25 : Determination des zones de salinité où il y formation de microémulsions WIII à l'équilibre et profils de SPI des systèmes [n-$C_{16-18}PO_7EO_{0.1}SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$ + Na_2CO_3]/Huile CM/$NaCl_{aq}$ à 55°C avec difficultés pour définir la salinité d'entrée (gauche) et de sortie (droite)

La détermination de cette zone de formation des microémulsions WIII est également importante pour prédire le rapport de solubilisation et donc l'efficacité du système de tensioactifs. En effet, l'efficacité du système de tensioactifs est classiquement mesurée au travers du rapport de solubilisation à l'optimum σ* défini par Healy *et al.* [21]. Plus ce rapport de solubilisation est important, plus la solubilisation d'huile dans la phase médiane de la microémulsion WIII sera importante et plus la tension interfaciale sera basse. De manière générale, un rapport de solubilisation supérieur à 15 cc/cc est recommandé pour l'application EOR [209]. La relation entre cette zone de salinité et le rapport de solubilisation a été pour la première fois évaluée par Bourrel *et al.*, en indiquant que le rapport de solubilisation était inversement proportionnel à la largeur de cette zone de formation des microémulsions WIII [210]. A la suite de cette remarque, de nombreux auteurs ont corroboré cette observation et ont donné une valeur particulière à cette zone de salinité en utilisant le concept du HLD [151,156,181]. En effet, cette zone de salinité peut être exprimée comme une différence de valeur de HLD, noté ΔHLD, car le concept du HLD est applicable à n'importe quel stade du comportement de phase (Eq. 4). A cet instant, le rapport de solubilisation est inversement proportionnel au ΔHLD.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

$$\sigma^* \propto \frac{1}{\Delta HLD} \quad avec \quad \Delta HLD = Ln(S_{WIII \rightarrow WII}) - Ln(S_{WI \rightarrow WIII}) \qquad (II.4)$$

Ainsi, le profil de SPI permettrait de prédire l'efficacité du système de tensioactif suite à l'estimation de la zone de salinité dans laquelle il y a formation de microémulsion WIII. Cette corrélation, réalisée à l'origine à partir de tensioactifs bien définis et d'huiles modèles, se veut indépendante de la nature de l'huile et du tensioactif. Néanmoins, dans le cadre EOR, la concentration des mélanges de tensioactifs commerciaux est à prendre en compte du fait des phénomènes de partage entre les phases aqueuse et huileuse. Pour des systèmes de tensioactifs synthétiques avec des concentrations équivalentes, à partir du profil de SPI, il est possible de prédire le rapport de solubilisation, et donc l'efficacité du système de tensioactif suivant cette corrélation. Cette prédiction est indépendante de la nature de l'huile pétrolière et du type de tensioactif utilisé comme indiqué par le tableau 6 et la figure 26.

Tableau II.6 : Valeurs expérimentales obtenues pour $S_{WI \rightarrow WIII}$ et $S_{WIII \rightarrow WII}$ déterminées à partir du profil de SPI ainsi que σ pour quatres différents systèmes pétroliers testés ayant la même concentration en tensioactifs synthétiques*

Brut	Tensioactif ionique		Co-tensioactif		Base		T	$S_{WI \rightarrow WIII}$	$S_{WI \rightarrow WIII}$	1/ΔHLD	σ*
	Formule	wt%	Formule	wt%	Type	g.L^{-1}	°C	g.L^{-1}	g.L^{-1}		cc/cc
GR	*n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	-	-	55	86,2	93	13,17	11
GR	*n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{10}EO_{10}$	0.5	-	-	55	86,8	94,4	11,91	10
CM	*n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	Na_2CO_3	0.5	55	116,8	132,3	8,03	8
CM	*n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	Na_2CO_3	0.5	65	102,1	119,6	6,32	7

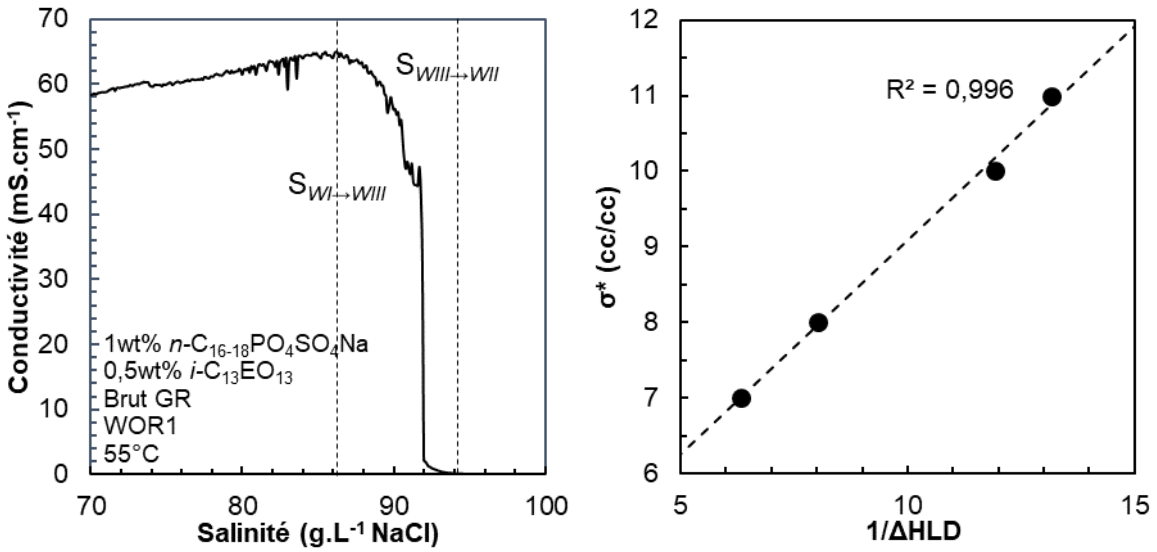


Figure II.26 : Determination de $S_{WI \rightarrow WIII}$ et $S_{WIII \rightarrow WII}$ à partir du profil SPI pour un système pétrolier particulier (gauche) et corrélation entre le ΔHLD calculé avec le rapport de solubilisation déterminé à l'équilibre pour les systèmes pétroliers du tableau 6 précédant

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

2.4.2. Cas des tensioactifs purs avec des huiles modèles

Dans cette partie, on utilise l'inversion de phase dynamique détectée par viscosité (voir section 2.1.) pour étudier des systèmes de tensioactifs purs avec des huiles modèles. Le grand avantage de la viscosité par rapport à la conductivité est que le signal obtenu à la suite de l'inversion quand le système SOW est sous forme d'une émulsion E/H est encore exploitable en viscosité, contrairement à la conductivité où le signal devient nul. Dans ce sens, les frontières entre les différents domaines de formation des microémulsions WI, WII et WIII à l'équilibre devraient être beaucoup plus facilement repérable sur le profil d'inversion dynamique détecté par viscosité. L'inconvénient majeur de cette technique de mesure est que l'inversion de phase déterminée est beaucoup moins précise que pour la mesure par conductivité car la zone de formulation optimale apparait sous la forme d'un plateau de viscosité où le minimum est parfois difficile à identifier (voir figure 2). Un autre désavantage de la viscosité est que le signal obtenu est également fonction de la géométrie utilisée pour la mesure, tandis qu'en conductivité la géométrie de la cellule a très peu d'influence sur la valeur mesurée. Dans cette étude, deux géométries différentes ont été utilisées : le cône-plan et le cylindre coaxial, schématisés sur la figure 27.

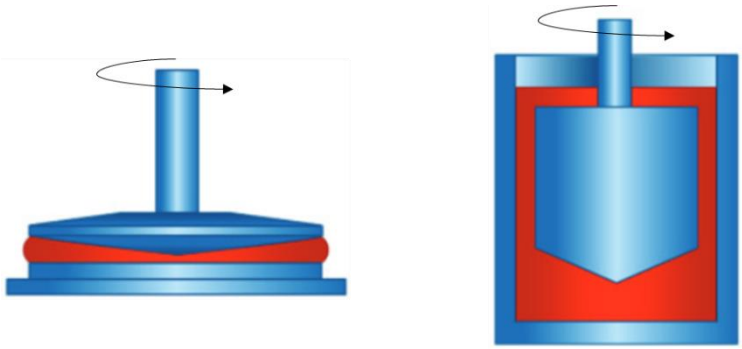


Figure II.27 : Géométries cône-plan (gauche) et cylindre coaxial (droite) employées pour détecter rhéologiquement l'inversion de phase

La géométrie cône-plan présente deux avantages par rapport au cylindre coaxial. La première est qu'elle nécessite une moins grande quantité d'échantillon pour effectuer une mesure avec 2 à 5 mL contre 20 à 30 mL pour le cylindre coaxial, ce qui permet d'économiser en grande partie les huiles et les tensioactifs. Le second avantage est que la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ est constante en chaque point du fluide en mouvement et dépend uniquement de la vitesse angulaire de rotation Ω et de l'angle du cône α (<4°) (Eq. 5) [211]. Dans le cas du coaxial, la vitesse de cisaillement va dépendre de la distance au centre de la géométrie r, du rayon du cylindre mobile t, du rayon du récipient d, de la vitesse de rotation du mobile N et de l'indice de fluidité du fluide n (0 < n < 1) (Eq. 6) [212].

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha} \qquad (II.5)$$

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{4\pi N}{n} \cdot \left(\frac{t}{2}\right)^{\frac{2}{n}} \cdot \left(\frac{1}{r^{\frac{2}{n}}}\right) \cdot \left(\frac{1}{\left(\frac{t}{d}\right)^{\frac{2}{n}} - 1}\right) \qquad (II.6)$$

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Dans le but de définir la meilleure géométrie pour réaliser l'étude, l'inversion de phase du système 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-octane/H_2O a été effectuée en température avec les deux géométries par mesure dynamique de viscosité et par mesure de conductivité comme indiqué par la figure 28. Le comportement de phase du système a également été évalué à partir des données de la littérature [213].

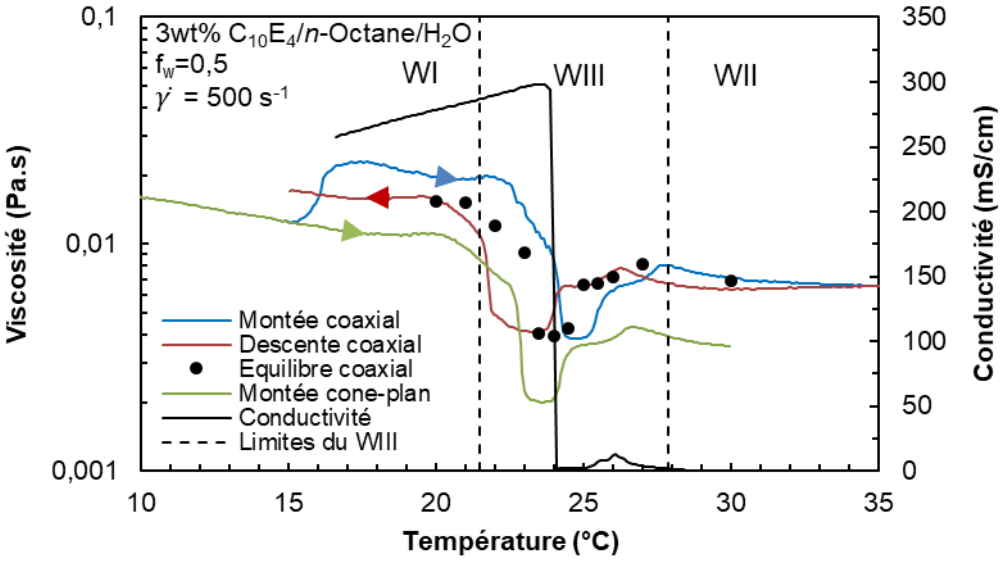


Figure II.28 : Détection par viscosimétrie de l'inversion de phase du système 3wt% $C_{10}E_4$/n-Octane/H_2O en température suivant différents moyens de détection (montée et descente en température de 1°C.min^{-1})

D'après cette figure 28, l'inversion de phase détectée avec le cône-plan coïncide mieux avec celle observée par conductivité contrairement au cylindre coaxial. Le décalage des courbes s'explique par un phénomène d'inertie thermique. En effet la température relevée est celle du dispositif de chauffage et de refroidissement constitué d'un montage Peltier. Ce Peltier peut réguler en température assez rapidement les 2 à 5 mL d'émulsion à l'intérieur du cône-plan mais nécessite un temps plus long pour le cylindre coaxial contenant 20 à 30 mL d'émulsion. Cette inertie thermique du Peltier explique le décalage plus important observé avec le cylindre coaxial. Ce phénomène explique également la différence de signal obtenu lorsqu'on diminue la vitesse de chauffage et de refroidissement qui est plus faible dans le cas de la géométrie cône-plan (Annexe 10). Dans le cas d'une mesure de viscosité à l'équilibre thermique, le signal du cylindre coaxial ressemble fortement à celui du cône-plan car celui-ci est plus représentatif de cet équilibre. En outre, la valeur absolue de viscosité minimale varie en fonction du type de géométrie utilisé (Annexe 11).

Du fait de l'importante inertie thermique, du problème de précision par rapport à la détection par conductivité et de la non-homogénéité de la vitesse de cisaillement lors de la mesure, la géométrie cylindre coaxial sera abandonnée au profit du cône-plan qui est plus reproductible, précis et économique. Néanmoins, les variables de procédés tels que le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ ou le WOR ont également leurs influences sur la forme du profil d'inversion comme mentionné par la figure 29 sur le système 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-Octane/H_2O. Ces modifications sont à considérer pour mieux décrire par la suite les évolutions des profils d'inversion des différents systèmes SOW étudiés.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

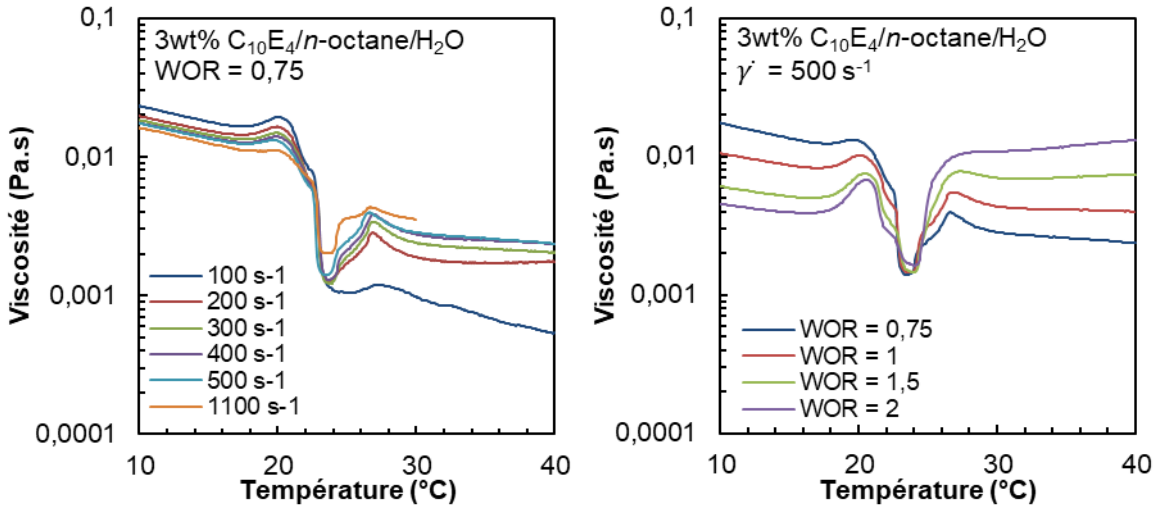


Figure II.29 : Influence de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ et du WOR sur le profil d'inversion de phase en température détecté par mesure de viscosité avec un cône-plan pour le système 3wt% $C_{10}E_4$/n-octane/H_2O

Comme présenté par la figure 29, la valeur de la vitesse de cisaillement à une influence non négligeable sur le profil d'inversion. Plus cette vitesse augmente, plus la viscosité de l'émulsion H/E avant l'inversion est basse. A l'inversion, on atteint la formulation optimale matérialisée par un plateau avec des valeurs de viscosité minimales du fait des faibles tensions interfaciales. La valeur de viscosité du plateau qui augmente avec la vitesse de cisaillement peut également s'expliquer par une plus grande résistance au déphasage des différentes phases sous agitation. A la suite de l'inversion, une vitesse de cisaillement plus importante permet un cisaillement plus efficace des gouttelettes de l'émulsion E/H amenant à des gouttes plus fines et des viscosités plus élevées. Notons également qu'en dessous d'une vitesse de cisaillement limite (inférieure à 200s^{-1}), la séparation de phase l'emporte sur l'agitation et le cisaillement est alors insuffisant pour former l'émulsion E/H après l'inversion. Lors de la modification du WOR, la viscosité de l'émulsion est d'autant plus élevée que la quantité de phase dispersée est grande. Pour un WOR inférieur à 1, le volume d'eau moins important par rapport à l'huile engendrera une plus faible viscosité pour l'émulsion E/H et une plus grande pour l'émulsion H/E. Dans le cas inverse, le volume plus important d'eau engendrera des viscosités basses pour l'émulsion H/E et élevées pour l'émulsion E/H.

Que ce soit une variation de WOR ou de vitesse de cisaillement, l'étendue du plateau de viscosité à la formulation optimale et la forme du profil de viscosité sont très peu perturbées, indiquant que ces paramètres influent peu sur les conditions d'obtention de la formulation optimale pour ce système SOW. Dans ce contexte, trois différents tensioactifs non-ioniques ($C_{12}E_5$, $C_{10}E_4$, C_8E_3) et un système ionique (SDS/1-BuOH) ont été testés par inversion de phase en viscosité, avec des huiles *n*-alcanes, en vue de déterminer l'influence des paramètres de formulation sur le comportement de phase. Le comportement de phase et la tension interfaciale de ces systèmes SOW basés sur les tensioactifs non-ioniques ont été déjà décrit vis-à-vis d'une variation de température par Strey & Sottmann [201] tandis que Langevin *et al.* ont reportés ces information pour le système SDS/1-BuOH/Toluène/$NaCl_{aq}$ dans le cas d'une variation de salinité [214,215]. Dans la suite de cette partie, les valeurs obtenues pour les comportements de phase et les tensions interfaciales seront reprises de ces études et mises en relation avec les changements du profil d'inversion de phase. La figure 30 présente l'influence du nombre de carbone de l'alcane sur le profil d'inversion de phase en conductivité du système 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-alcane/H_2O vis-à-vis de la température.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

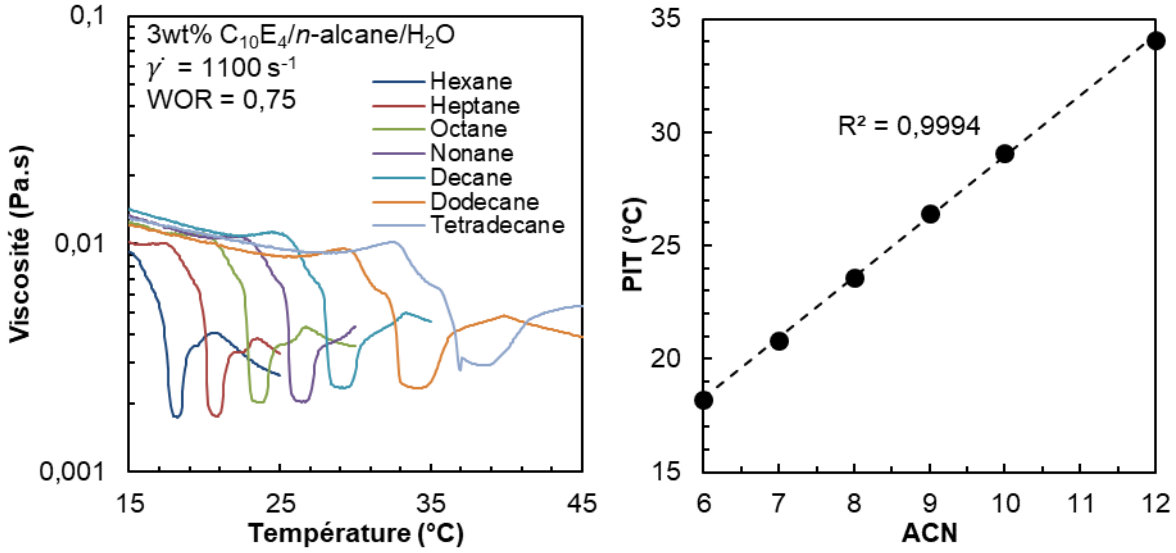


Figure II.30 : Evolution des profils d'inversion de phase en température détectés par viscosité en fonction du n-alcane (gauche) et corrélation linéaire entre la PIT déterminée et l'ACN de l'alcane (droite) pour le système 3wt% $C_{10}E_4$/n-alcane/H_2O

La figure 30 indique que la PIT détectée par mesure de viscosité est linéairement corrélée avec le nombre de carbone du *n*-alcane. Cette corrélation est en accord avec le concept du HLD qui indique que la température optimale augmente lorsque l'ACN de l'alcane augmente. Les profils d'inversion dans le cas du système 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-alcane/H_2O permettent une détermination non équivoque de cette valeur de PIT jusqu'au *n*-dodecane. Pour des ACN plus grand, la zone de viscosité minimale s'allonge considérablement, rendant la détermination de la valeur de PIT moins précise comme dans le cas du *n*-tetradecane. Sur ce point, le tensioactif utilisé joue également un rôle important et peut grandement influencer la forme du profil comme présenté par la figure 31 dans le cas du $C_{12}E_5$ et du C_8E_3.

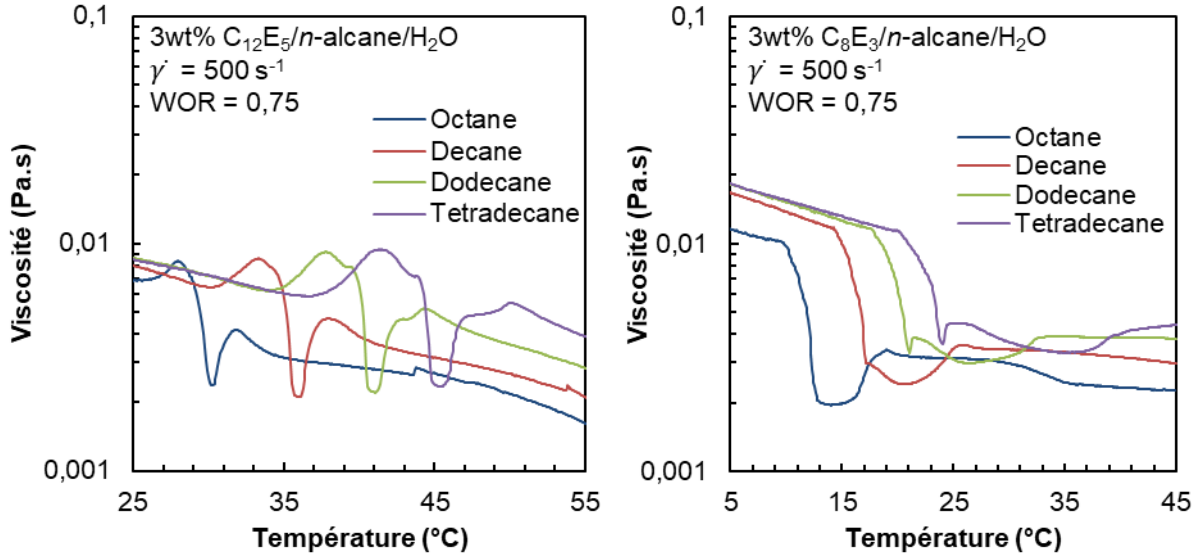


Figure II.31 : Evolution des profils d'inversion de phase en température détectés par viscosité en fonction du n-alcane pour les systèmes 3wt% $C_{12}E_5$/n-alcane/H_2O (gauche) et 3wt% C_8E_3/n-alcane/H_2O (droite)

D'après les figures 30 et 31, plus le tensioactif est amphiphile, plus le plateau de faible viscosité est étroit. Ce comportement est exacerbé dans le cas du système 3wt% C_8E_3/*n*-tétradecane/H_2O pour laquelle cette zone s'étend sur près de 10°C, ce qui rend d'autant plus difficile l'estimation de la PIT.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

En réalité, l'étendue de cette zone de faible viscosité est liée à l'efficacité du tensioactif dans la mesure où elle évolue dans le même sens que la tension interfaciale à l'optimum déterminée par Strey & Sottmann sur les mêmes systèmes [201]. Plus cette zone de faible viscosité est étroite, plus la tension interfaciale à l'optimum est basse est inversement. Cette hypothèse est également confortée par le fait qu'à la formulation optimale, la stabilité de l'émulsion chute considérablement [176,216–219], et provoque le déphasage rapide des différentes phases à l'intérieur du cône-plan. A cet instant, la viscosité du mélange ne semble plus influencée par la taille des gouttelettes de l'émulsion et pourrait s'exprimer comme combinaison linéaire des viscosités de chaque phases (aqueuse, huileuse et microémulsion). La figure 32 présente la viscosité de chacune des phases ainsi que celle de l'émulsion en dynamique pour le système 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-octane/H_2O en fonction de la température et pour le système SDS/1-BuOH/Toluene/$NaCl_{aq}$ en fonction de la salinité.

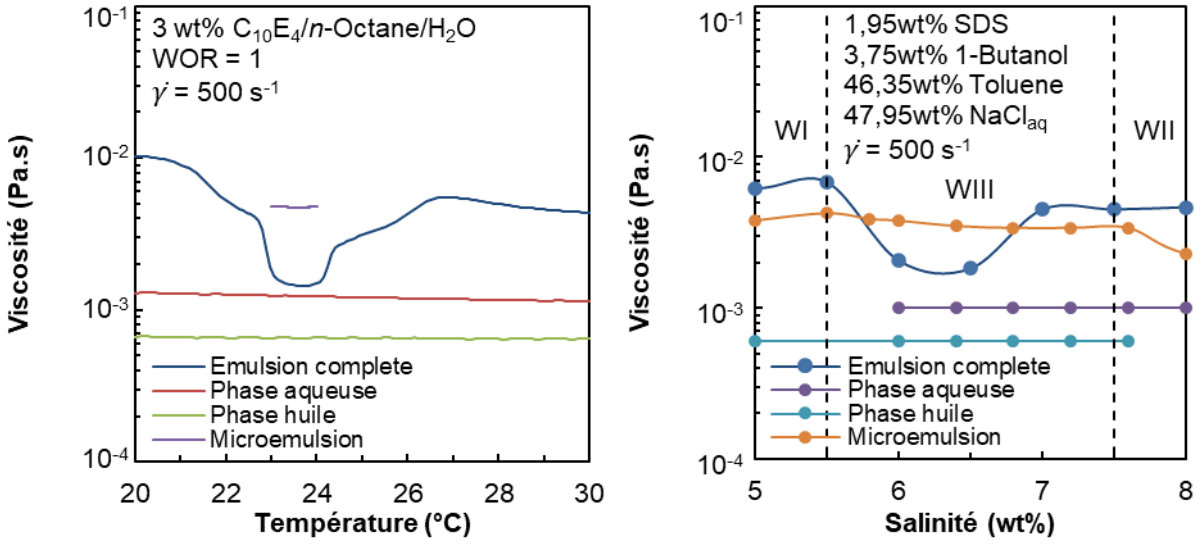


Figure II.32 : Profil d'inversion dynamique de l'émulsion et statique pour chacune des phases détecté en viscosité pour les systèmes 3wt% $C_{10}E_4$/n-octane/H_2O en fonction de la température (gauche) et SDS/1-BuOH/toluene/$NaCl_{aq}$ en fonction de la salinité (droite). Valeurs de viscosité reprises de la Ref [214] *pour l'étude statique des phases en salinité*

Dans le cas d'une variation de température comme de salinité, la phase médiane de la microémulsion WIII possède une viscosité constante et plus élevée que celle des huiles et de la phase aqueuse. Cette observation est également vérifiée par d'autres études réalisées avec des tensioactifs commerciaux et des huiles complexes [220–222]. La combinaison linéaire des viscosités de chaque phases selon leurs proportions volumiques permet d'obtenir des viscosités pour l'émulsion à l'optimum de 1,7 $mPa.s^{-1}$ pour les systèmes 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-Octane/H_2O et SDS/1-BuOH/Toluène/$NaCl_{aq}$, avec des viscosité expérimentales de 1,5 et 1,8 $mPa.s^{-1}$ respectivement. Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse selon laquelle le plateau de viscosité minimale traduit l'obtention de très basses valeurs de tension interfaciale. La largeur de ce plateau de viscosité est donc l'intervalle de température, ou de salinité, où la tension interfaciale est suffisamment basse pour induire un déphasage rapide et pourrait donc être reliée avec la tension interfaciale à l'optimum. En effet cet intervalle, tout comme pour les profils de conductivité, peut être exprimé sous la forme d'un ΔHLD dit « dynamique » et peut être relié de façon analogue à l'efficacité du tensioactif au travers de l'équation 4 précédente pour les tensioactif ioniques avec variation de salinité. Ce ΔHLD « dynamique » est également relié à l'équation 7 pour les tensioactif non-ioniques avec variation de la température suivant le coefficient de température du tensioactif c_T et l'intervalle de température du plateau de viscosité minimale noté ΔPIT.

© 2020 Tous droits réservés.

$$\Delta HLD_{dyn} = c_T.\Delta PIT \qquad (II.7)$$

Cet intervalle de température ΔPIT peut être aisément calculé sur le profil d'inversion suite à la mesure de l'étendue du plateau de viscosité comme indiqué par la figure 33 pour les systèmes 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-octane/H_2O et 3wt% C_8E_3/*n*-tetradecane/H_2O.

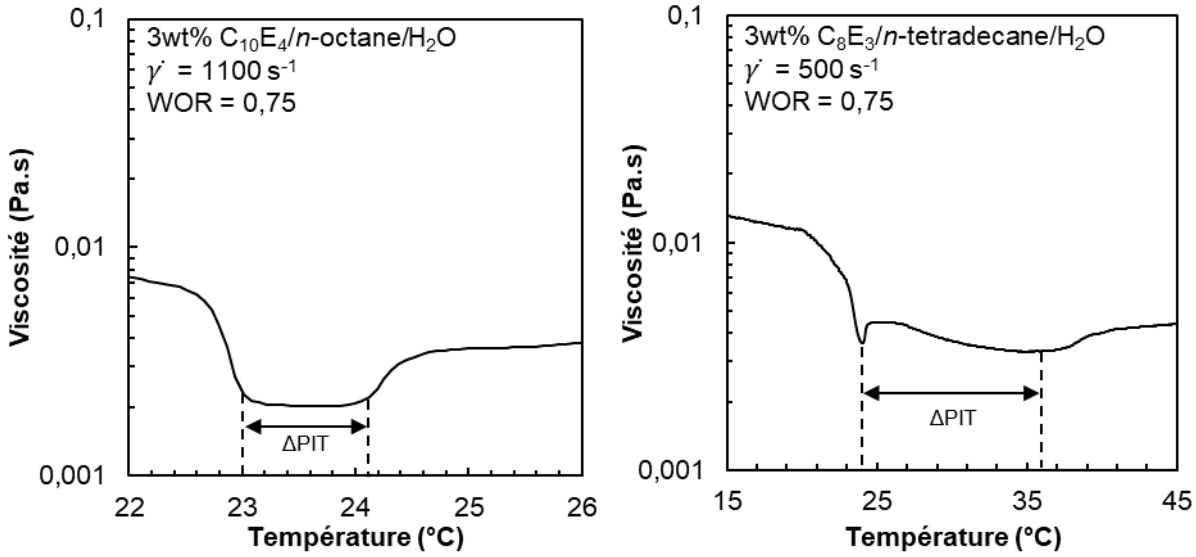


Figure II.33 : Détermination de l'intervalle ΔPIT pour les systèmes 3wt% $C_{10}E_4$/n-octane/H_2O (gauche) et 3wt% C_8E_3/n-tetradecane/H_2O (droite)

Néanmoins cet intervalle n'est pas identique à l'intervalle de température pour lequel des microémulsions de type WIII sont formées à l'équilibre. En effet, les figures 28 et 32 montrent clairement que la largeur du plateau de viscosité ne correspond pas à l'étendue de la zone de formation de la microémulsion WIII mais à la zone où la tension interfaciale devient suffisamment basse pour induire un déphasage rapide. Dans le cas du système 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-octane/H_2O, le plateau de viscosité ne varie pas indiquant une déstabilisation de l'émulsion uniforme ce qui n'est pas la même configuration pour le système 3wt% C_8E_3/*n*-tetradecane/H_2O. En effet, la valeur de viscosité n'est pas la même le long du plateau indiquant un déphasage de l'émulsion non uniforme possiblement lié à des tensions interfaciales plus élevées.

Dans le cadre des systèmes non-ioniques étudiés, l'intervalle de température à l'équilibre, noté ΔT, a déjà été caractérisé par Strey & Sottmann [201]. De cet intervalle, il est possible de calculer la valeur du ΔHLD classique (à l'équilibre) par la relation suivante.

$$\Delta HLD = c_T.\Delta T = c_T.\left(T_{Up} - T_{Low}\right) \qquad (II.8)$$

Le tableau 7 présente les valeurs de T_{Up} et T_{Low}, la tension interfaciale γ et les valeurs d'intervalle ΔPIT obtenues à partir des profils d'inversion pour chaque système non-ionique étudié.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau II.7 : Valeurs de T_{Up}, T_{Low} et de tensions interfaciales minimales relevées dans la Ref [201]*, ainsi que les valeurs d'intervalle ΔPIT extraites des profils d'inversion pour chaque système non-ionique étudié*

Tensioactif	Huile	T_{Low} (°C)	T_{Up} (°C)	ΔT (°C)	ΔPIT (°C)	γ (10^{-3} mN.m^{-1})
$C_{10}E_4$	Octane	21,50	27,90	6,40	1,11	2,8
	Décane	26,50	34,82	8,32	1,64	5,9
	Dodécane	30,43	41,65	11,22	2,01	11,0
	Tétradécane	33,50	48,05	14,55	2,45	20,0
$C_{12}E_5$	Octane	31,25	34,45	3,20	0,26	0,5
	Décane	36,67	41,00	4,33	0,44	0,9
	Dodécane	40,95	47,40	6,45	0,77	2,3
	Tétradécane	44,60	54,10	9,50	1,09	4,7
C_8E_3	Octane	11,17	21,32	10,15	2,54	15,0
	Décane	15,58	28,68	13,10	3,89	33,0
	Dodécane	19,40	36,08	16,68	5,28	45,0
	Tétradécane	22,50	43,40	20,90	11,03	100

Les résultats présentés indiquent que ΔT et ΔPIT évoluent dans le même sens mais de manière non-linéaire comme le montre la figure 34. En revanche, le logarithme de ΔPIT varie linéairement en fonction du logarithme de la zone de température où il y a formation de microémulsions WIII (Eq. 9).

$$log(\Delta PIT) = 1{,}83.log(\Delta T) - 1{,}54 \qquad (II.9)$$

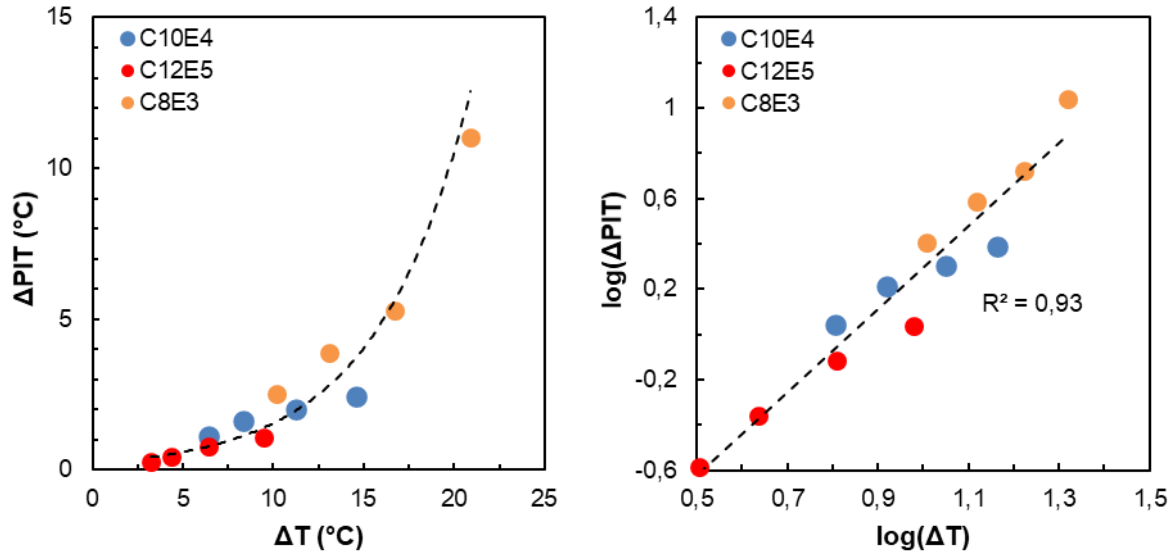


Figure II.34 : Evolution (gauche) et corrélation (droite) entre ΔPIT déterminée en dynamique et ΔT évaluée à l'équilibre

Considérant cette relation entre ΔPIT et ΔT, il est possible d'exprimer la tension interfaciale à l'optimum en fonction du ΔHLD « dynamique » obtenu du profil d'inversion en utilisant conjointement la relation de Huh [34], la corrélation établie par Ghosh *et al.* [156] et l'approximation du coefficient c_T = 0,06°C^{-1} des tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés disponible dans la littérature [90] (démonstration en Annexe 12). Cette relation est théoriquement indépendante du système de tensioactif non-ionique utilisé ainsi que de la nature de l'huile comme indiqué ci-dessous.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

$$log(\gamma^*) = 1{,}1.log(\Delta HLD_{dyn}) + B \quad \text{où } B \text{ est une constante} \qquad (II.10)$$

Cette corrélation indique qu'il est possible de prédire la tension interfaciale à l'optimum de n'importe quel système non-ionique connaissant son profil d'inversion de phase en viscosité. Cette expression faisant intervenir le logarithme de la tension interfaciale à l'optimum n'est pas nouvelle. Elle a en effet déjà été utilisée dans la littérature pour estimer l'efficacité des tensioactifs à l'optimum avec le paramètre « Perfind » établit par Salager *et al.* [150,151]. La figure 35 présente la corrélation expérimentale entre la tension interfaciale à l'optimum et le ΔHLD « dynamique » déterminé des profils d'inversions en viscosité (figure 33). Sur cette corrélation a également été ajouté le système SDS/1-BuOH/toluène/$NaCl_{aq}$ car la tension interfaciale à l'optimum pour ce système a déjà été rapportée dans la littérature [214,215], ainsi que les deux systèmes pétroliers [*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$]/Huile GR/$NaCl_{aq}$ et [*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{17}EO_{12}$]/Huile GR/$NaCl_{aq}$ testés précédemment dans ce chapitre avec un coefficient c_T de 0,02°C^{-1} (tableau 3). Les inversions de phase en salinité pour ces systèmes pétroliers sont disponibles en annexe 13.

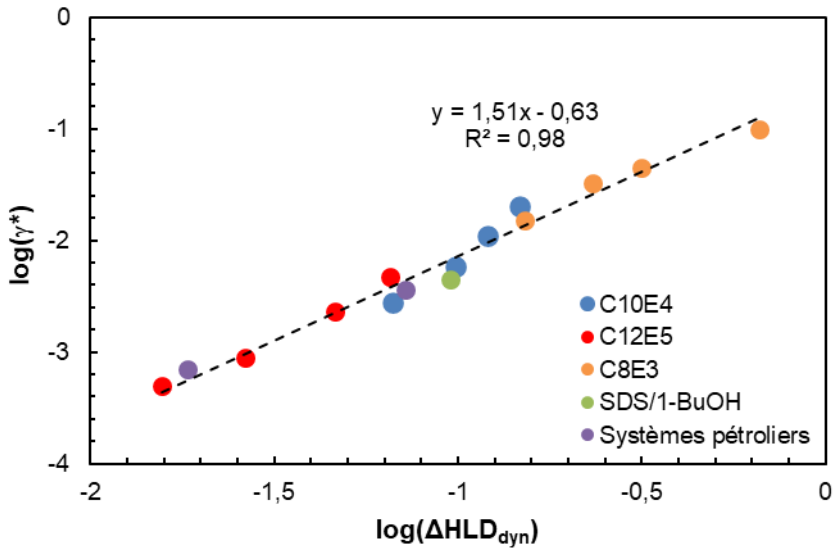


Figure II.35 : Corrélation entre la tension interfaciale à l'optimum γ^* et l'écart de HLD dynamique ΔHLD_{dyn} obtenue des profils d'inversion détectés par viscosité

Cette corrélation suggère que la valeur de la tension interfaciale à l'optimum peut être prédite à partir du profil d'inversion de phase détecté par viscosité pour tout type de tensioactif, de nature d'huile mais également de variable de formulation. En effet, le système SDS/1-BuOH/toluène/$NaCl_{aq}$ caractérisé par une variation discontinue de salinité vérifie également cette corrélation établie à la base pour une variation continue de la température avec des tensioactifs non-ioniques. L'évolution expérimentale suit le modèle théorique avec une légère variation du coefficient directeur qui passe de 1,1 à 1,5. Néanmoins cette corrélation peut être utilisée en tant que telle pour estimer rapidement la tension interfaciale à l'optimum des systèmes SOW modèles et pétroliers.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Conclusion

Dans ce chapitre, la méthode d'inversion de phase dynamique (c'est-à-dire avec un changement continu d'une variable de formulation) a été utilisée pour repérer rapidement et précisément la formulation optimale des systèmes SOW modèles et pétroliers. L'inversion de phase dynamique induite par un balayage continu en température était déjà connue comme un moyen de détecter la formulation optimale de systèmes SOW modèles basés sur des tensioactifs non-ioniques [163]. Mais l'utilisation de celle-ci pour *la caractérisation de systèmes modèles et pétroliers vis-à-vis de mélanges de tensioactifs ioniques et non-ioniques est une nouveauté*. Cette inversion de phase dynamique permet une estimation rapide de la température optimale du système SOW à salinité fixée et peut rendre compte des influences croisées des tensioactifs, de la salinité ou de l'ajout de base sur les systèmes pétroliers. Cette technique met en lumière la relation linéaire entre la température et la salinité optimale en accord avec les modèles théoriques de la littérature [37]. Ces corrélations sont particulièrement intéressantes dans le domaine EOR pour prédire la salinité optimale requise à une température de réservoir imposée. Au-delà d'indiquer les conditions d'obtention de la formulation optimale, la forme de la courbe d'inversion est également un descripteur efficace pour prédire l'obtention ou non d'une microémulsion WIII à l'équilibre. Cette propriété, inhérente à l'inversion de phase, trouve une application directe en EOR où la formation de phase visqueuse à l'optimum doit absolument être évitée.

Ce chapitre présente aussi *une nouvelle méthode de détection de l'inversion de phase par variation dynamique de la salinité à température fixée*. Cette méthode est parfaitement adaptée aux systèmes SOW pétroliers pour lesquels l'inversion de phase en salinité correspond exactement à la salinité optimale déterminée à l'équilibre. L'utilisation de l'inversion de phase dynamique en salinité permet également, tout comme pour la température, d'anticiper la formation soit du système WIII recherché, soit de phase visqueuse à l'optimum grâce à l'allure du profil d'inversion. La rapidité avec laquelle cette méthode détecte la formulation optimale en fait une technique d'intérêt pour effectuer un screening des systèmes de tensioactifs les plus efficaces vis-à-vis d'une huile pétrolière donnée mais aussi pour évaluer l'influence des variables de formulation sur l'amphiphilie des tensioactifs. L'étude plus approfondie du profil d'inversion dynamique indique des similitudes avec le comportement de phase à l'équilibre et peut le cas échéant estimer la plage de salinité où il y aura formation de microémulsion WIII, ce qui facilite le design des formulations injectées au sein du réservoir. De la forme du profil d'inversion, et en conjonction avec les modèles théoriques établis par le passé, il est aussi possible de rendre compte de l'efficacité du système de tensioactifs utilisé au travers de la prédiction du rapport de solubilisation σ^* dans le cas d'une détection par conductimétrie ou de la tension interfaciale γ^* dans le cas d'une détection par rhéologie.

Enfin, la technique de l'inversion de phase peut être adaptée pour estimer la nature et la concentration des additifs à ajouter à un système SOW à température et salinité fixées comme indiqué par la figure 36 pour un ajout d'alcool. Cette méthode est particulièrement adaptée pour la problématique de démulsification du pétrole où le minimum de stabilité recherché correspond à la formulation optimale, mais également pour les opérations de nettoyage proche-puit, les restaurations d'injections où la dispersion maritime des hydrocarbures. D'un point de vue académique, l'inversion de phase peut également être utilisée pour étudier l'influence de la température et de la salinité sur les propriétés amphiphiles des tensioactifs en vue de définir des nouvelles molécules plus résistantes et performantes vis-à-vis de ces deux paramètres.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

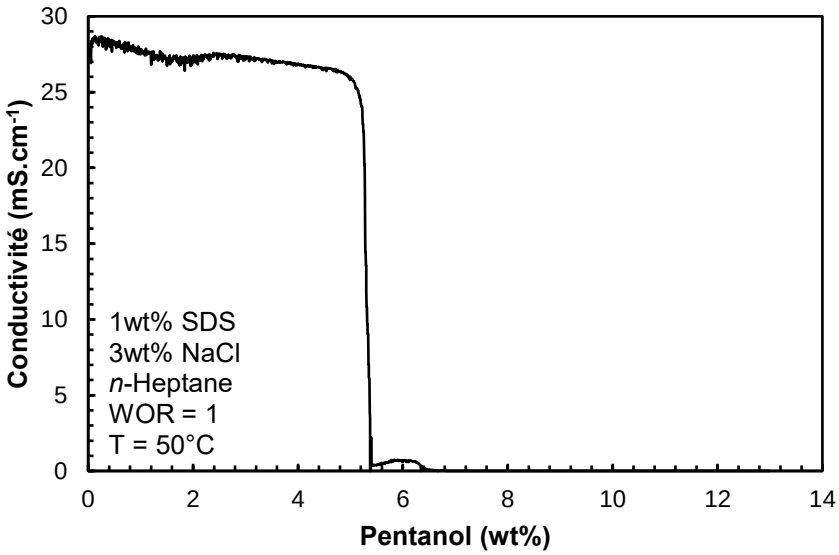


Figure II.36 : Inversion de phase dynamique engendré par ajout de 1-pentanol sur le système SDS/1-pentanol/n-heptane/$NaCl_{aq}$ avec un débit de 0,05 mL/min

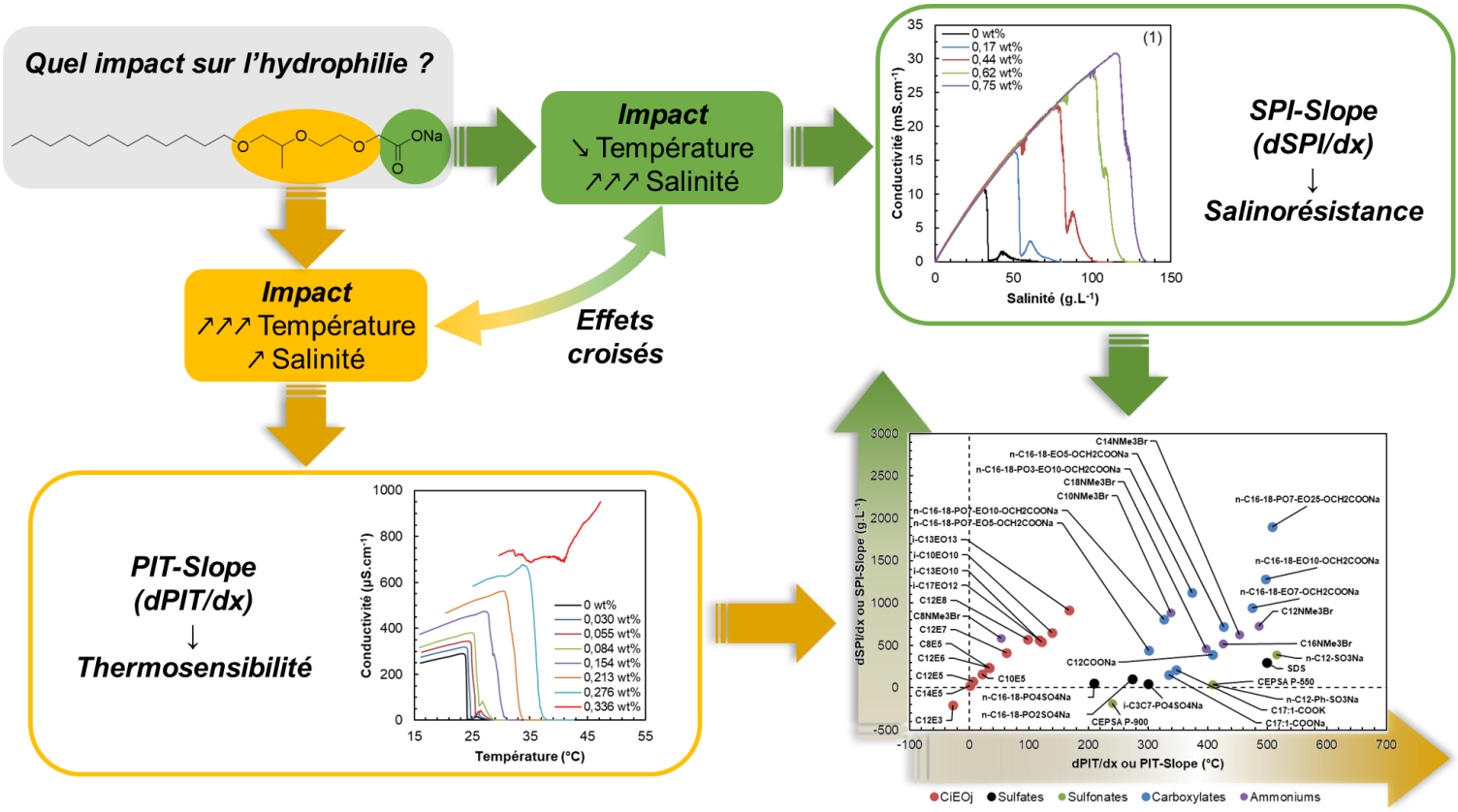
© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Chapitre III

Caractérisation des tensioactifs exogènes



© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Introduction

Dans ce chapitre, l'inversion de phase est utilisée pour caractériser le caractère hydrophile ou lipophile des tensioactifs et de leurs mélanges pour les applications EOR. Le chapitre précédant ayant démontré que l'inversion de phase permet un repérage rapide et efficace de la formulation optimale pour les systèmes SOW modèles et pétroliers, elle peut également être utilisée pour rendre compte des influences des variables de formulation sur les tensioactifs. Dans un premier temps, l'hydrophilie des tensioactifs utilisés en EOR est caractérisée selon l'influence de la température grâce à la méthode de la PIT-Slope. Cependant, la salinité étant la variable de formulation typique dans le cadre EOR, une seconde méthode de mesure de l'hydrophilie utilisant la salinité grâce à l'inversion dynamique en salinité (SPI) décrite au chapitre précédant a été proposée. L'utilisation conjointe de ces deux mesures permet la création de la première cartographie 2D décrivant l'influence de la température et de la salinité sur l'hydrophilie des tensioactifs.

3.1. Caractérisation des tensioactifs exogènes en température

3.1.1. Principe de la mesure de PIT-Slope

La mesure de PIT permet de trouver rapidement la température optimale d'un système SOW et se révèle être un paramètre caractérisant le système de tensioactifs dans son environnement avec une prise en compte de l'influence de la phase aqueuse et huileuse. Si la mesure de la PIT est parfaitement adaptée aux tensioactifs non-ioniques, ce n'est pas le cas des tensioactifs ioniques, fortement hydrophiles, et qui présentent ainsi des températures d'inversion souvent inférieures à 0°C sauf pour certains tensioactifs tels que l'AOT par exemple (figure II.1).

Dans l'optique de caractériser la balance hydrophile de tout tensioactif, il est plus pertinent d'évaluer les variations de la PIT d'un système de référence bien défini dû à l'ajout progressif d'un autre tensioactif que l'on souhaite étudier. Cette méthode, appelée PIT-Slope [223], consiste à ajouter une quantité progressive de tensioactif à caractériser à un système de référence de PIT connue et de mesurer la variation de cette PIT suite aux ajouts de tensioactif. Le système de référence choisi est le 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-octane/10^{-2}M NaCl du fait de sa PIT proche de la température ambiante (23,9°C) et reproductible [169], permettant une caractérisation efficace d'une large gamme de tensioactifs purs et commerciaux [223,224].

Suite à la mesure des variations de la PIT du système en fonction de la fraction massique (dPIT/dC) ou molaire (dPIT/dx) de tensioactif ajouté au système de référence, il est facile de déduire le caractère hydrophile ou lipophile du tensioactif ajouté. Si la variation de la PIT est positive (dPIT/dC ou dPIT/dx>0), le tensioactif ajouté est plus hydrophile que le tensioactif de référence $C_{10}E_4$ car il augmente la température optimale du système SOW. Dans le cas où la variation est négative (dPIT/dC ou dPIT/dx<0), le tensioactif ajouté est alors plus lipophile que le $C_{10}E_4$ du fait de la diminution de cette température optimale. La régression linéaire de la variation de la PIT par rapport à la fraction massique ou molaire en tensioactif ajouté permet d'associer une valeur d'hydrophilie-lipophilie (dPIT/dC ou dPIT/dx) à chaque tensioactif, et ensuite de les classer selon une échelle relative centrée sur le tensioactif de référence $C_{10}E_4$ comme indiqué par la figure 1.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

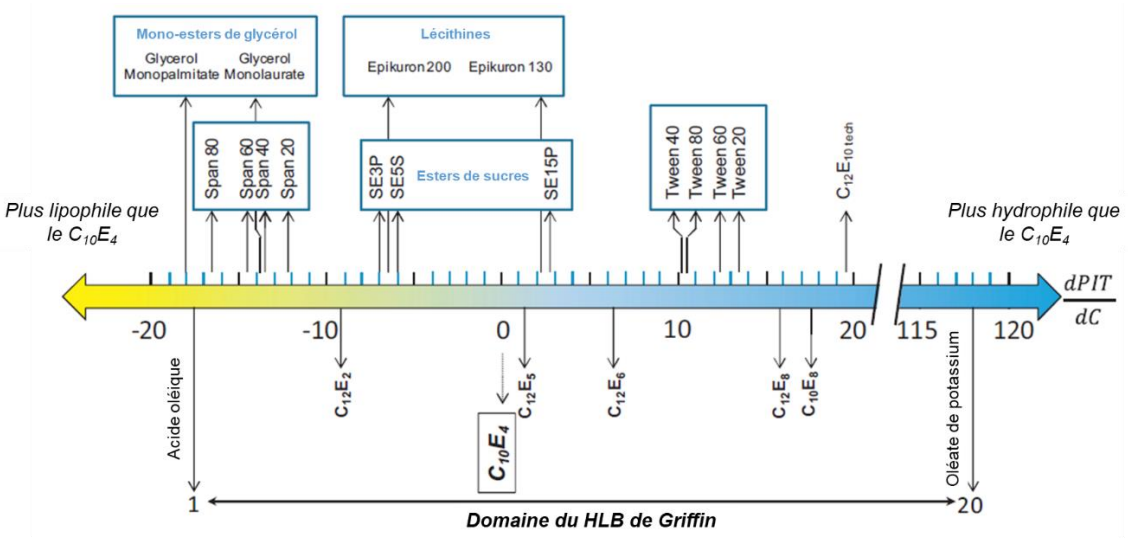


Figure III.1 : Echelle de PIT-Slope pour la classification des tensioactifs en fonction de leurs fractions massiques (dPIT/dC) reprise de la littérature [223]

D'après cette figure, la méthode de PIT-Slope permet une caractérisation de l'hydrophilie de tensioactifs variés pour lesquels les anciennes méthodes de caractérisation ne permettent pas toujours de statuer tels que le HLB avec les tensioactifs à base d'esters de sucre par exemple. De la même manière, l'échelle de PIT-Slope possède une meilleure résolution que l'échelle classique du HLB s'étendant historiquement de 1 à 20 tandis que l'échelle de PIT-Slope en masse va de -17 à 118 sur la même plage d'hydrophilie. Il en résulte une meilleure précision de la valeur de PIT-Slope comparée à celle du HLB, avec une possibilité de comparaison de l'hydrophilie des tensioactifs bien plus fournie. La figure 2 présente la variation de la PIT du système de référence en fonction de l'ajout d'un tensioactif non ionique commercial, le Tween 85, ainsi que d'un tensioactif ionique *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ destiné à l'EOR.

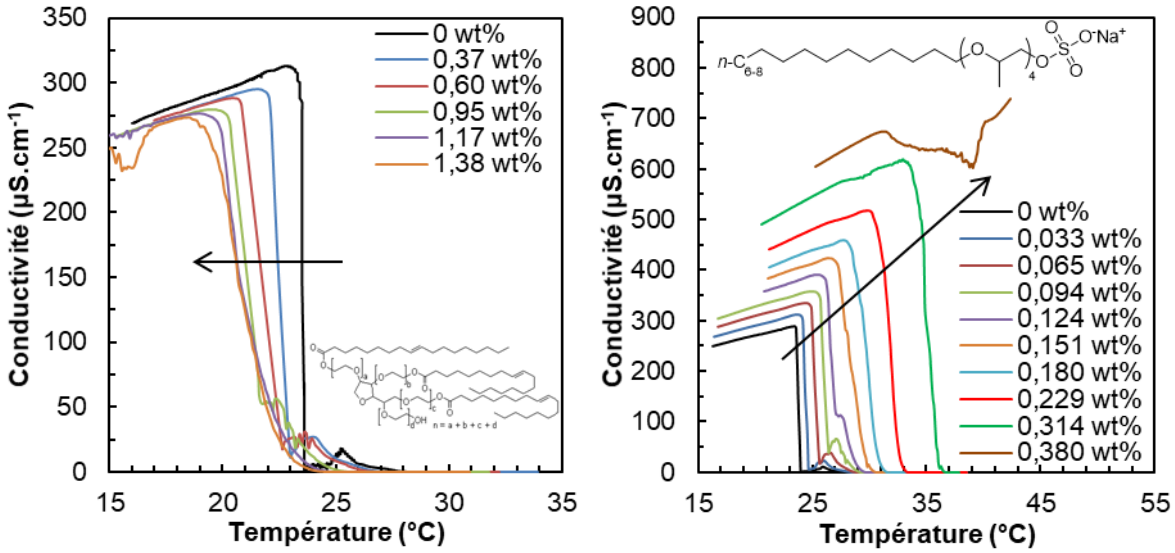


Figure III.2 : Variation de la PIT du système de référence 3wt% $C_{10}E_4$/n-octane/10^{-2}M NaCl en fonction de l'ajout de tensioactif Tween 85 (gauche) et de n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ (droite)

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La figure 2 indique que l'ajout de Tween 85 au système de référence contribue à diminuer la PIT alors que l'ajout de tensioactif *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ contribue à l'augmenter. Cette tendance est en accord avec la structure des tensioactifs pour lesquels le Tween 85 non-ionique apparait comme plus lipophile que le tensioactif ionique *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$. Notons également que l'ajout de Tween 85 n'augmente pas la valeur globale de conductivité de l'émulsion H/E à l'inverse du tensioactif ionique qui apporte sa contribution à la valeur globale de conductivité. Dans le cas du tensioactif ionique, après une certaine concentration il n'est plus possible d'atteindre l'inversion signe que le tensioactif ionique est majoritaire à l'interface par rapport au $C_{10}E_4$ de référence et ne permet plus d'obtenir une microémulsion WIII à la formulation optimale. Ce fort apport d'hydrophilie induit la persistance d'une émulsion H/E sur toute la gamme de température comme indiqué par la littérature pour des mélanges de tensioactifs ioniques et non-ioniques [180,225–228]. Les valeurs de PIT-Slope de chaque tensioactif sont déterminées par régression linéaire de la variation de la PIT du système de référence suivant la fraction massique ou molaire de tensioactif ajouté. La fraction massique est calculée sur l'ensemble du mélange avec prise en compte des phases aqueuse et huileuse tandis que la fraction molaire est calculée uniquement par rapport au tensioactif de référence $C_{10}E_4$ pour ne considérer que l'interaction à l'interface comme indiqué ci-dessous.

$$Fraction\ massique = \frac{m_{TA}}{m_{TA} + m_{Aqueux} + m_{Huile} + m_{C_{10}E_4}} \qquad (III.1.1)$$

$$Fraction\ molaire = \frac{n_{TA}}{n_{TA} + n_{C_{10}E_4}} \qquad (III.1.2)$$

La figure 3 présente la variation de la PIT du système de référence en fonction de la fraction massique et molaire en tensioactif *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ ajouté. Cette expérience a été répétée deux fois en utilisant le même tensioactif pour vérifier la reproductibilité de la caractérisation.

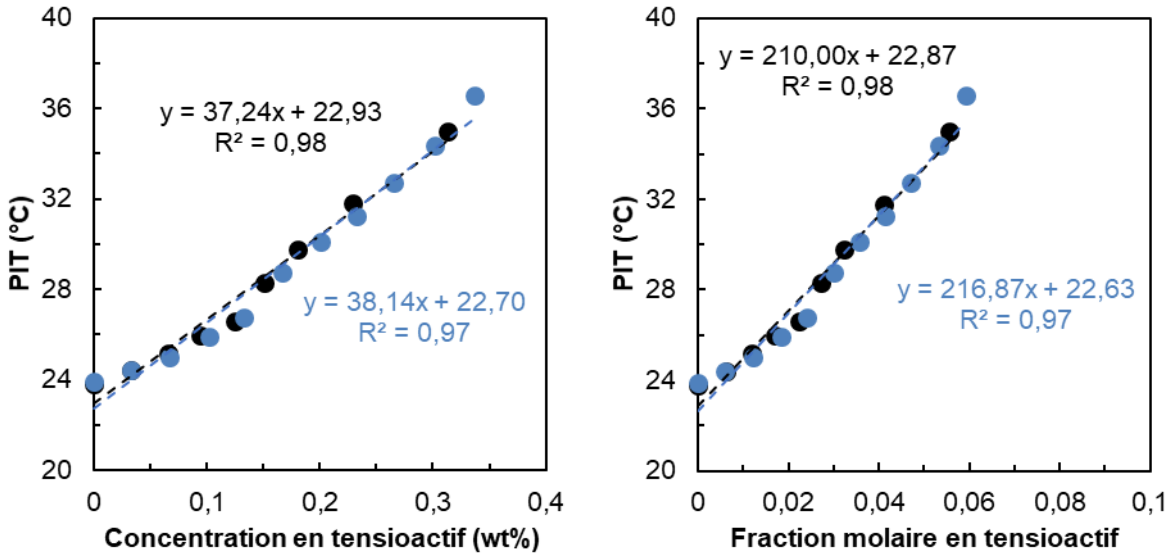


Figure III.3 : Régression linéaire de la variation de la PIT du système de référence en fonction de la fraction massique (gauche) et molaire (droite) de tensioactif n$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ ajouté (les points noirs et bleus réprésentent deux mesures du même tensioactif)

La pente de la régression linéaire est spécifique à l'hydrophilie du tensioactif et est considérée comme sa valeur de PIT-Slope. La mesure est assez reproductible avec un écart de 2,4% pour la détermination massique et de 3,2% pour la détermination molaire dans le cas du *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$.

© 2020 Tous droits réservés.

La valeur de PIT-Slope obtenue via la fraction molaire est à privilégier par rapport à la fraction massique car elle prend en compte l'interaction du tensioactif à l'échelle moléculaire, qui permet une comparaison plus fine des tensioactifs entre eux comme indiqué dans la littérature [224]. La régression linéaire est également moins bonne dans le cas de la caractérisation de tensioactifs ioniques par rapport aux non-ioniques car la température induit des effets contraires sur les tensioactifs ioniques et non-ioniques [226,229]. En effet l'augmentation de température diminue l'hydrophilie des non-ioniques polyethoxylés par déshydratation de leurs têtes polaires et renforce celle des ioniques du fait de la dissociation plus importante des contre-ions. Ces effets antagonistes entrainent une non linéarité de la variation de la PIT pour les mélanges ioniques/non-ioniques, à l'inverse des mélanges entre non-ioniques où l'effet de la température est équivalente. Cette valeur de PIT-Slope pour les tensioactifs non-ioniques est également liée à l'équation du HLD et à ses paramètres comme indiqué par l'équation 2 (démonstration en Annexe 14). Cette relation est également valable pour les tensioactifs ioniques car la salinité ne varie pas lors de l'expérience.

$$\frac{dPIT}{dx} = \frac{(PACN_1 - PACN_2).\tau_1}{\left(\tau_1 + x.(\tau_2 - \tau_1)\right)^2} \xrightarrow[\tau_2 \to \tau_1]{} \frac{PACN_1 - PACN_2}{\tau_1} \qquad (III.2)$$

$$avec\ \tau = \frac{c_t}{k}\ et\ PACN = \frac{\sigma}{k} = \frac{\alpha - EON}{k}$$

où $PACN_1$ et τ_1 sont les paramètres du HLD normalisé [195] du tensioactif de référence $C_{10}E_4$ et x, $PACN_2$ et τ_2 sont respectivement la fraction molaire par rapport au tensioactif de référence et les paramètres du HLD normalisé du tensioactif ajouté.

Cette relation peut également être utilisée pour prédire la valeur de PIT-Slope des tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés comme le montre la figure 4. Cette prédiction nécessite la connaissance des paramètres du HLD de chaque tensioactif, à savoir le PACN et le paramètre τ du $C_{10}E_4$ et du tensioactif testé (Tableau 1). L'équation explique l'évolution linéaire observée dans le cas de tensioactif non ionique très proche du $C_{10}E_4$, où $\tau_2=\tau_1$, ce qui implique une pente constante avec la fraction molaire. A l'inverse, la grande différence entre τ_2 et τ_1 pour les tensioactifs ioniques explique la divergence caractéristique de la PIT à la linéarité tels que pour le *i*-$C_3C_7PO_4SO_4Na$. L'évolution de la PIT du système de référence pour un tensioactif proche du $C_{10}E_4$, tels que le $C_{12}E_5$, est cohérente avec la théorie comme le montre la figure 4. En revanche, dès que le tensioactif possède une hydrophilie bien plus importante, il y a une divergence certaine entre la prédiction et la réalité comme pour le *i*-$C_3C_7PO_4SO_4Na$. Globalement, la prédiction reste efficace sur une plage de PIT-Slope proche de celle du $C_{10}E_4$ avec des valeurs inférieures à 50°C.

Tableau III.1 : Paramètres du HLD utilisés pour la prédiction de la valeur de PIT-Slope des tensioactifs

Tensioactif	τ ($°C^{-1}$)	PACN	Références
$C_{10}E_4$	0,36	8	[195]
$C_{12}E_8$	0,35	-9,5	[37]
$C_{12}E_7$	0,35	-4,7	[37]
C_8E_5	0,28	-2,4	[37]
$C_{10}E_5$	0,34	1,3	[37]
$C_{12}E_5$	0,36	5,4	[37]
i-$C_3C_7PO_4SO_4Na$	0,074	-31,8	[230]
$C_{12}E_6$	0,36	-0,5	[37]
$C_{12}E_4$	0,33	11,8	[37]

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

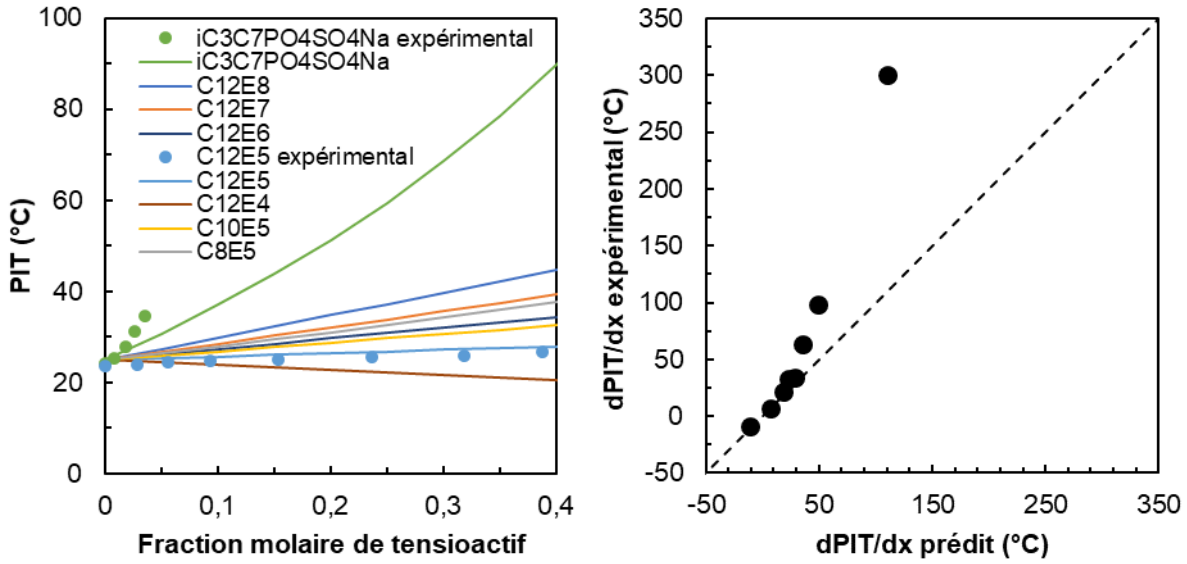


Figure III.4 : Prédiction de l'évolution de la PIT en fonction de la fraction molaire de tensioactif ajouté selon le concept du HLD (gauche) et écart entre les valeurs prédites et expérimentales de PIT-Slope.

3.1.2. Mesure de PIT-Slope des tensioactifs pour l'EOR

Comme mentionné dans la partie précédente, la PIT-Slope donne une mesure de l'hydrophilie des tensioactifs par rapport au $C_{10}E_4$, suivant une variation de température et permet donc de tester différents types de tensioactif. Les figures 5 et 6 présentent les variations de la PIT du système de référence en fonction de l'ajout de tensioactif de structures variés tels que le *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_5OCH_2COONa$, le *n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$, le CEPSA P-900 ou $(n\text{-}C_{10\text{-}13})_2PhSO_3Na$ et le *i*-$C_{17}EO_{12}$.

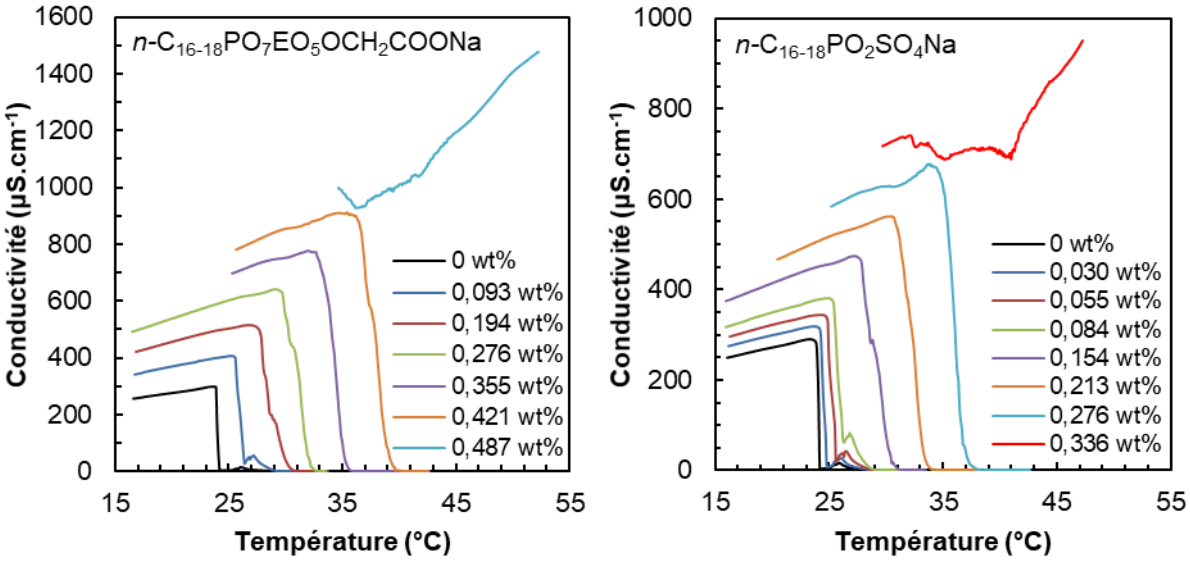


Figure III.5 : Variation de la PIT du système de référence en fonction de l'ajout de tensioactif EOR n-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_5OCH_2COONa$ (gauche) et n-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ (droite)

© 2020 Tous droits réservés.

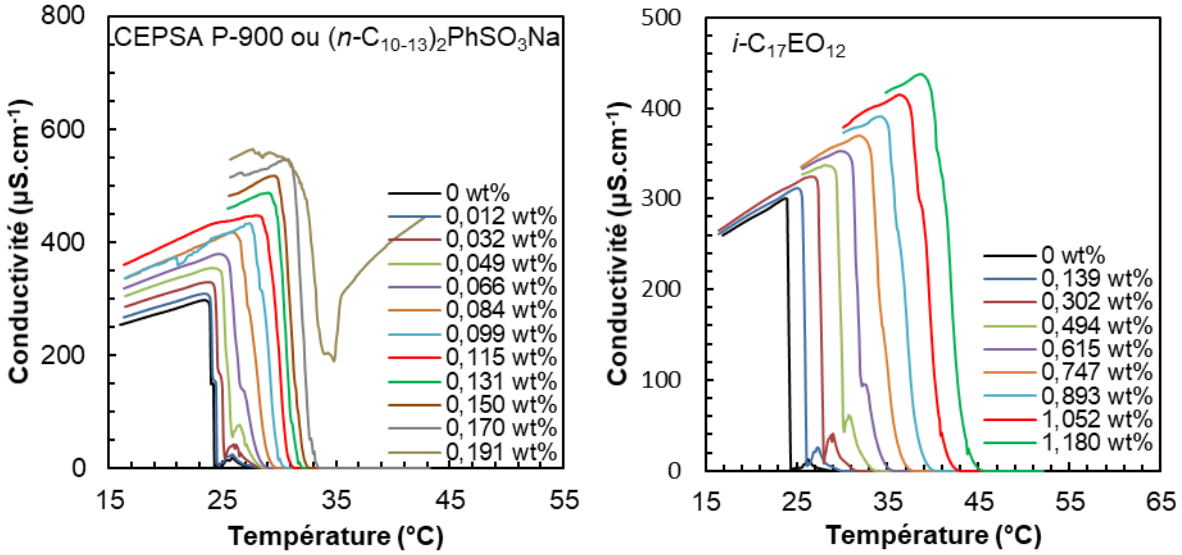


Figure III.6 : Variation de la PIT du système de référence en fonction de l'ajout de tensioactif EOR CEPSA P-900 ou (n-C_{10-13})$_2$PhSO$_3$Na (gauche) et i-$C_{17}EO_{12}$ (droite)

Comme indiqué par ces figures, l'ajout de chacun des quatre tensioactifs amène à une augmentation de la PIT du système de référence, indiquant qu'ils sont plus hydrophiles que le tensioactif de référence suivant l'influence de la température. Pour les trois tensioactifs ioniques testés, il n'y a pas d'inversion à une certaine concentration limite traduisant un caractère hydrophile trop marqué du système de tensioactifs. De la même façon l'ajout de ces tensioactifs induit une augmentation de la conductivité de l'émulsion H/E ce qui est aussi paradoxalement le cas, dans une moindre mesure, pour le *i*-$C_{17}EO_{12}$ non-ionique. Cela est dû aux faibles impuretés possiblement présentes dans l'échantillon commercial qui amènent leurs contributions à la valeur de conductivité globale de l'émulsion H/E. Les différents signaux obtenus sont réguliers et permettent une détermination de la variation de la PIT non équivoque pour chacun des tensioactifs testés. Les figures 7 et 8 présentent les variations de PIT du système de référence en fonction de l'ajout des différents tensioactifs étudiés et le tableau 2 indique les valeurs de PIT-Slope déterminées pour chaque tensioactif.

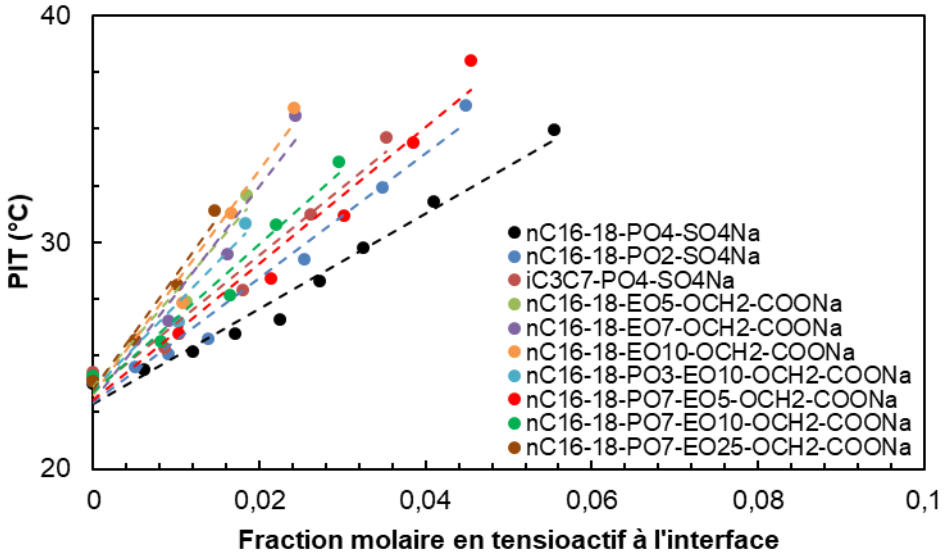


Figure III.7 : Variation de la PIT du système de référence en fonction de l'ajout de tensioactifs sulfates et carboxylates suivant la fraction molaire

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

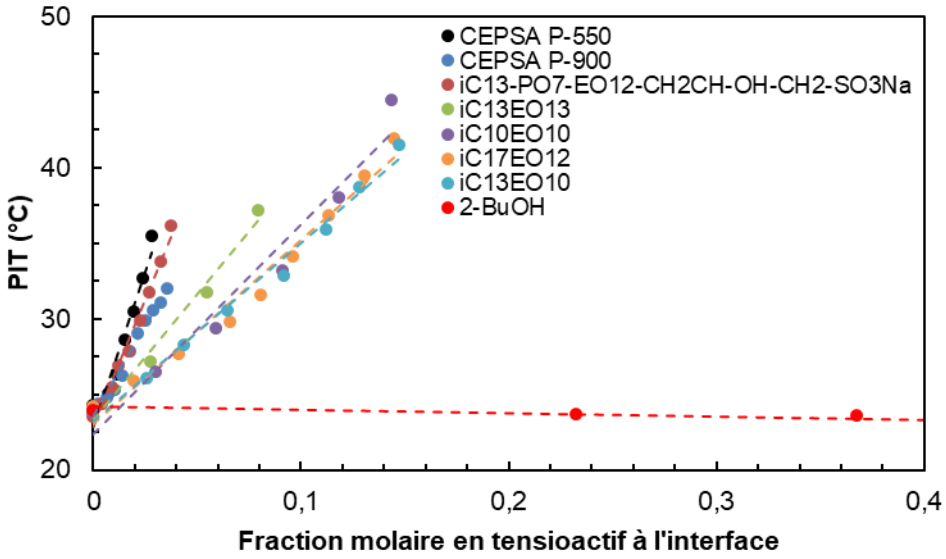
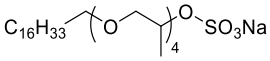
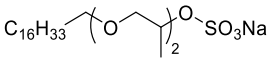
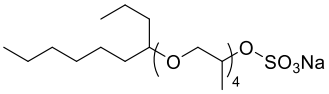
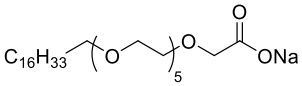
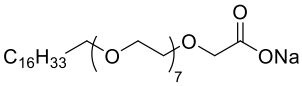
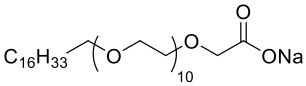
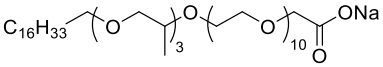
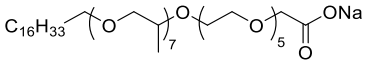
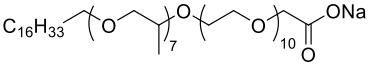
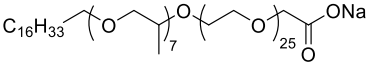
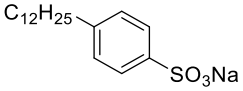
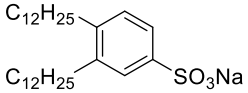
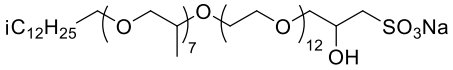
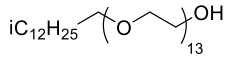
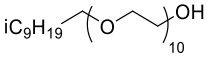
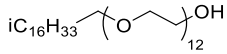
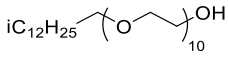


Figure III.8 : Variation de la PIT du système de référence en fonction de l'ajout de tensioactifs sulfonates et non-ioniques ainsi que de co-solvant (2-BuOH) suivant la fraction molaire

Tableau III.2 : Valeurs de PIT-Slope des tensioactifs étudiés selon leurs fraction massique (dPIT/dC) ou molaire (dPIT/dx)

Tensioactif testé	Structure	dPIT/dC (°C/wt%)	dPIT/dx (°C)
n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$		37,2	210
n-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$		44,6	274
i-$C_3C_7PO_4SO_4Na$		62,4	300
n-$C_{16\text{-}18}EO_5OCH_2COONa$		79,0	427
n-$C_{16\text{-}18}EO_7OCH_2COONa$		78,6	475
n-$C_{16\text{-}18}EO_{10}OCH_2COONa$		66,7	497
n-$C_{16\text{-}18}PO_3EO_{10}OCH_2COONa$		41,9	374
n-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_5OCH_2COONa$		32,6	301
n-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{10}OCH_2COONa$		29,9	327
n-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$		29,0	509
CEPSA P-550		123,8	409
CEPSA P-900		51,3	240

© 2020 Tous droits réservés.

i-$C_{13}PO_7EO_{12}CH_2CHOHCH_2SO_3Na$		27,2	334
i-$C_{13}EO_{13}$		21,5	168
i-$C_{10}EO_{10}$		21,9	139
i-$C_{17}EO_{12}$		15,0	122
i-$C_{13}EO_{10}$		16,5	118
2-BuOH		-1,3	-2,3

D'après le tableau 2, on remarque que la mesure de PIT-Slope en fonction de la fraction massique de tensioactif ajouté n'est pas pertinente. En effet, l'ajout de groupes d'oxyde d'éthylène dans la structure des tensioactifs est censé apporter une plus grande hydrophilie, alors que le paramètre dPIT/dC diminue notamment pour les séries des *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_xOCH_2COONa$ et des *n*-$C_{16\text{-}18}EO_xOCH_2COONa$. Cela est due au fait que ce paramètre ne prend pas en compte l'interaction du tensioactif avec l'interface à l'échelle moléculaire. Sur ce point, le paramètre dPIT/dx est plus représentatif car il prend en compte cet aspect moléculaire du tensioactif au travers de sa fraction molaire. Cette mesure permet également d'associer des tensioactifs de structures très différentes mais ayant la même hydrophilie tels que le *i*-$C_3C_7PO_4SO_4Na$ avec le *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_5OCH_2COONa$. Ce type d'association est très intéressant car cela permet d'obtenir des tensioactifs de substitution suivant l'application recherchée. La méthode est également efficace pour quantifier l'apport d'hydrophilie engendré par l'addition de co-solvant tels que le 2-BuOH. Le fait que le 2-BuOH est connu pour apporter de la flexibilité au film interfacial sans modifier la formulation optimale est vérifié par sa mesure de PIT-Slope qui est quasiment équivalente à celle du tensioactif de référence.

L'intérêt d'une telle mesure est également de décrire l'influence sur l'hydrophilie des différents groupements structuraux des tensioactifs tels que la tête ionique, le nombre d'oxyde d'éthylène et de propylène, le nombre de carbones de la chaine lipophile ou la présence de groupements hydrophobes tels que les cycles aromatiques. La figure 9 présente l'impact de ces différents groupements sur la valeur de PIT-Slope des tensioactifs. Comme attendu, l'augmentation du nombre de groupes d'oxyde d'éthylène dans la structure du tensioactif entraine une augmentation nette (et non linéaire) de son hydrophilie. A l'inverse, l'augmentation du nombre de carbone et de groupes d'oxyde de propylène contribuent à la diminuer. Dans tous les cas, ces changements d'hydrophilie sont de nature non-linéaire du fait de phénomènes de partage entre les tensioactifs testés et le tensioactif non-ionique de référence [183,231,232]. En effet, le tensioactif de référence $C_{10}E_4$, ayant une température de trouble de 20°C environ [233], est susceptible de devenir assez soluble dans la phase huileuse lors de l'augmentation de température et sera donc présent en quantité moins importante à l'interface. Cette partition induit donc que le mélange de tensioactif à l'interface est plus hydrophile que celui introduit en théorie et explique cette évolution non linéaire de la PIT-Slope qui est plus élevée lors de la caractérisation de tensioactifs de plus en plus hydrophiles et plus faible lors de la caractérisation de tensioactifs de plus en plus lipophiles.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

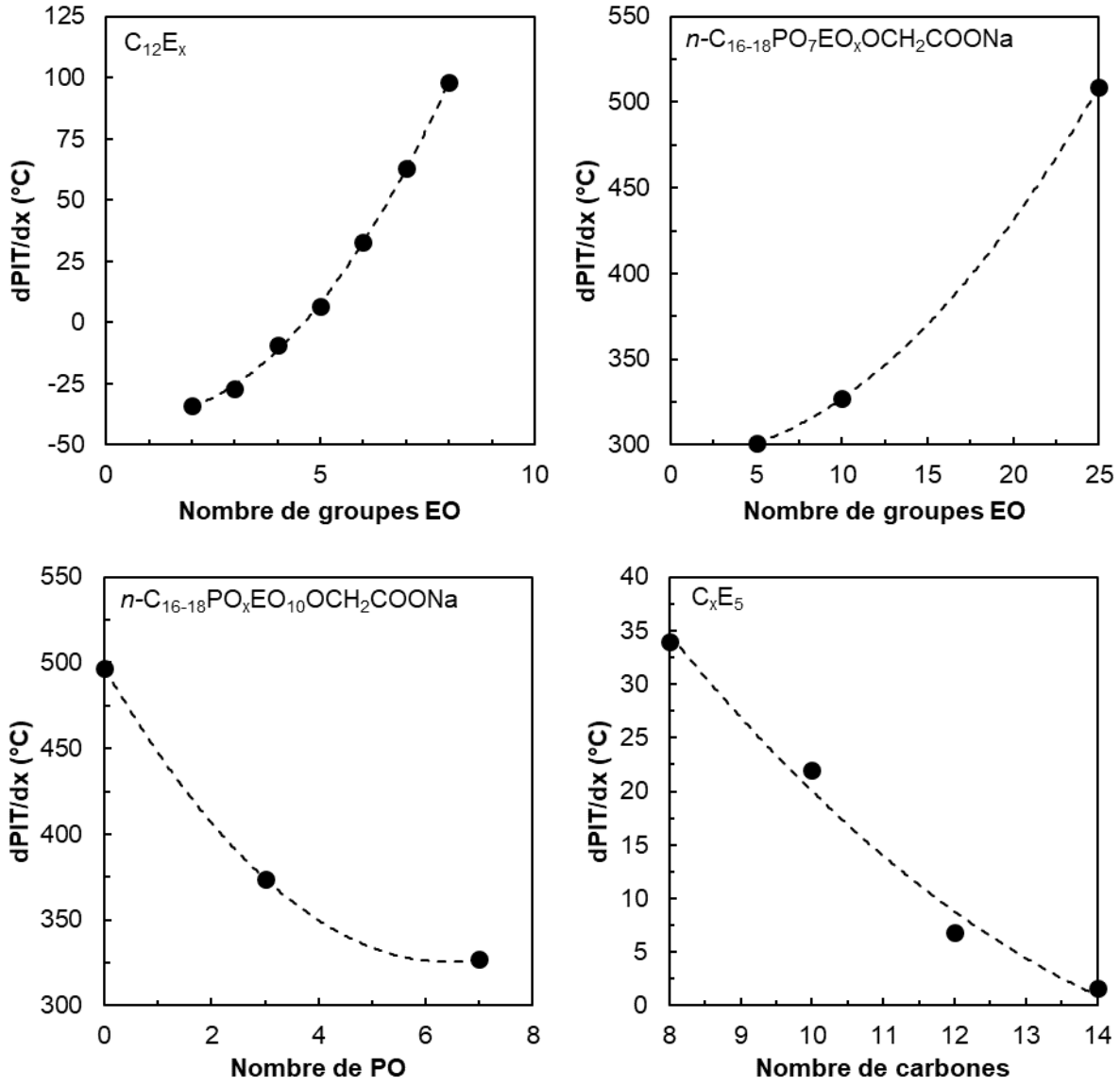


Figure III.9 : Influence du nombre de groupes d'oxyde d'éthylène, de propylène et du nombre de carbones dans la chaine lipophile sur la valeur de PIT-Slope des tensioactifs. Les valeurs de PIT-Slope pour les séries des C_iE_j ont été reprises de la Ref [224]

La méthode de la PIT-Slope est également assez précise pour discriminer les différences d'hydrophilie entre des tensioactifs très proches structurellement tels que les tensioactifs sucres dérivés de l'hexahydrofarnésol (3,7,11-trimethyl-dodecan-1-ol) présentés par la figure 10 et le tableau 3 ou pour évaluer l'influence de la longueur de la chaine carbonée sur l'hydrophilie de tensioactifs sucres purs (Tableau 3, Annexe 15 et 16)

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

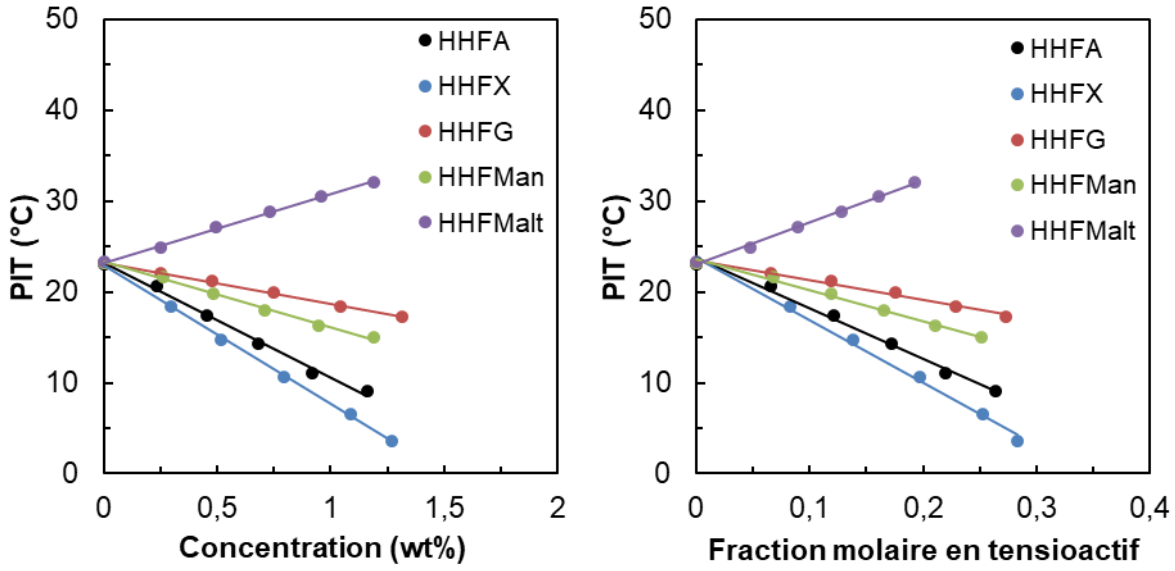
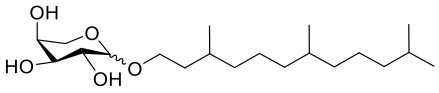
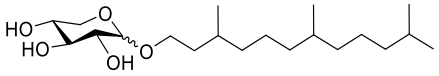
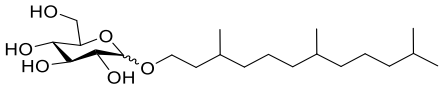
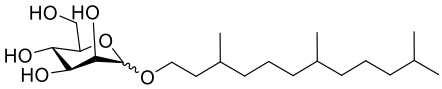
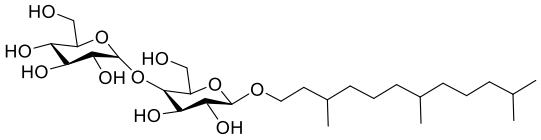
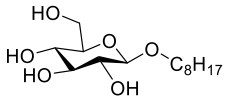
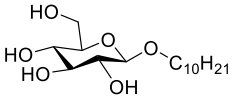
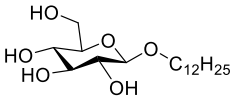
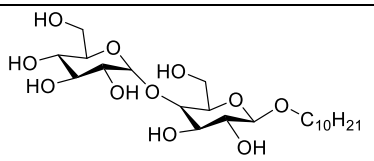
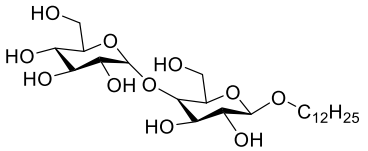
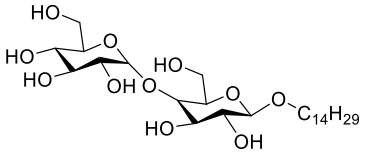
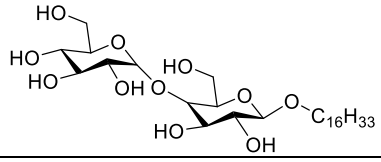


Figure III.10 : Variation de la PIT du système de référence en fonction de l'ajout des différents tensioactifs sucres dérivés de l'hexahydrofarnésol suivant la fraction massique (gauche) et molaire (droite) en tensioactif ajouté

Tableau III.3 : Noms, structures et valeurs de PIT-Slope suivant la fraction massique ou molaire obtenues pour les tensioactifs sucres purs et dérivés de l'hexahydrofarnésol

Nom	Sucres greffé	Structure	dPIT/dC (°C.wt%$^{-1}$)	dPIT/dx (°C)
HHFA	Arabinose		-12,6	-55,4
HHFX	Xylose		-15,3	-68,8
HHFG	Glucose		-4,5	-21,8
HHFMan	Mannose		-7,2	-34,1
HHFMalt	Maltose		7,5	46,2
C_8-β -Glu	Glucose		23,0	77,8
C_{10}-β -Glu	Glucose		12,4	47,8
C_{12}-β -Glu	Glucose		5,6	27,0

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

C_{10}-β -Malt	Maltose		24,4	123
C_{12}-β -Malt	Maltose		19,9	112
C_{14}-β -Malt	Maltose		13,5	81,0
C_{16}-β -Malt	Maltose		11,9	74,0

Comme indiqué par le tableau 3, parmi les tensioactifs dérivés de l'hexahydrofarnésol, le composé le plus hydrophile est le HHFMalt du fait de sa tête polaire maltose avec une PIT-Slope de 46,2°C. Pour les autres tensioactifs, ceux ayant des sucres dérivés de l'hexose sont plus hydrophiles que ceux dérivés du pentose car HHFG et HHFMan ont des valeurs de PIT-Slope plus élevées que HHFX et HHFA. Cela est dû à l'apport d'hydrophilie apporté par l'ajout d'un groupement hydroxyle sur la structure de la tête polaire. De plus, HHFG et HHFA apparaissent respectivement plus hydrophiles que HHFMan et HHFX du fait de groupements hydroxyles bien plus séparés structurellement les uns des autres. En effet, plus les groupements hydroxyles seront séparés, plus le tensioactif sera hydrophile car il y a une plus grande facilité à établir des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau [234]. C'est le cas pour HHFA avec les groupes hydroxyles n°3 et 4 en positions équatoriale et axiale mieux séparés que ceux du HHFX, tous deux en positions équatoriales. La même explication peut être effectuée pour HHFG avec le groupement hydroxyle n°2 en position équatoriale mieux séparé des autres groupements que pour le HHFMan pour lequel ce groupement hydroxyle est en position axiale.

Dans le cas des tensioactifs sucres purs, l'augmentation de la longueur de la chaine carbonée entraine une perte d'hydrophilie ainsi que l'obtention de PIT-Slope moins élevées évoluant linéairement avec le nombre de carbone de la chaine du tensioactif. Cette évolution est indiquée par la figure 11. A partir de ces données, il est possible de déterminer la longueur de chaine carbonée équivalente à celle de la chaine hexahydrofarnésol (C_{15} ramifiée) par extrapolation. En effet, en reportant les valeurs de PIT-Slope obtenues pour HHFG et HHFMalt sur les corrélations obtenues avec les tensioactifs purs (figure 11), on peut déterminer une chaine équivalente à 15,7 carbones dans le cas des tensioactifs glucosides et de 18,8 carbones pour les tensioactifs maltosides. Ces nombres de carbones équivalents plus élevés que ceux réellement présents au sein de la chaine lipophile sont en accord avec l'influence hydrophobe de la ramification déjà remarquée dans des études antérieures [203]. La différence de valeur du nombre de carbone obtenue entre les tensioactifs glucosides et maltosides peut être due à des différences de coefficients de partage entre les deux types de tensioactif. Enfin, il est possible de quantifier aussi l'apport d'hydrophilie de la tête glucoside qui est équivalente à 5,9 groupes d'oxyde d'éthylène et de la tête maltoside équivalente à 8,3 groupes d'oxyde d'éthylène en reportant les valeurs de PIT-Slope du C_{12}-β-Glu et C_{12}-β-Malt sur celles de la série des $C_{12}E_x$ (figure 9).

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

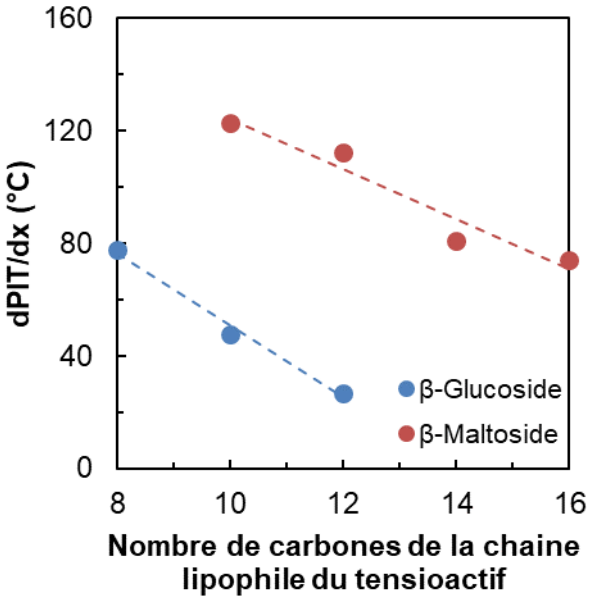


Figure III.11 : Evolution de la PIT-Slope des tensioactifs n-β-d-Glucosides et n-β-d-Maltosides avec l'augmentation du nombre de carbone de la chaine lipophile du tensioactif

De façon générale, la détermination des valeurs de PIT-Slope permet donc d'effectuer une comparaison entre les tensioactifs et de les classer sur une échelle d'hydrophilie avec pour origine le tensioactif de référence $C_{10}E_4$ comme indiqué par la figure 12. Cette représentation autorise également une comparaison de l'hydrophilie de tensioactifs structurellement très différents, pour lequel les anciennes méthodes de classification comme le HLB ne permettent pas de statuer.

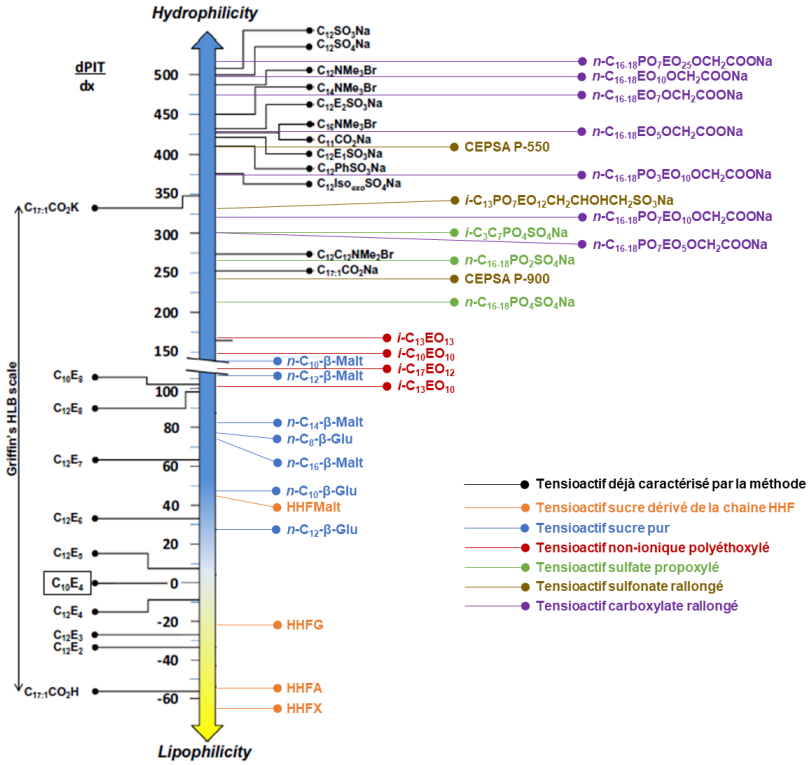


Figure III.12 : Echelle de PIT-Slope pour la comparaison de l'hydrophilie des tensioactifs selon l'influence de la température

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

En effet, si l'on compare cette caractérisation par PIT-Slope avec le HLB (figure 13), on remarque que l'évolution entre le HLB et la PIT-Slope est cohérente à condition de considérer des séries homogènes de tensioactifs. Le fait est que le HLB minimise grandement l'influence des groupes oxyde d'éthylène et de propylène sur l'hydrophilie par rapport aux têtes ioniques. Par exemple, le HLB calculé selon Davies pour le tensioactif *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ donne 37 qui est supérieur au HLB de 26 du *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$. Pourtant, la PIT-Slope du *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$ est bien supérieure à celle du *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$, indiquant que la prédiction du HLB n'est pas tellement indiquée pour caractériser quantitativement l'hydrophilie des tensioactifs pour l'EOR.

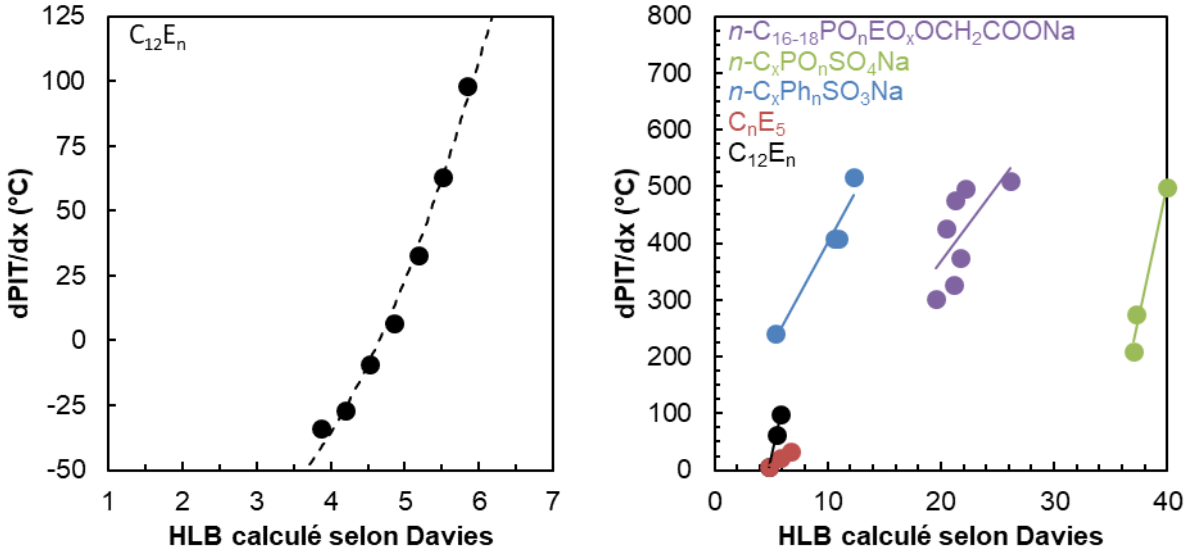


Figure III.13 : Différence entre le HLB et la PIT-Slope pour une série homogène de tensioactifs (gauche) et pour des tensioactifs de différents types (droite). Les valeurs de PIT-Slope pour les séries des C_iE_j ont été reprises de la Ref [224]

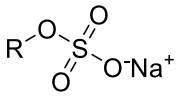
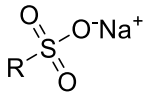
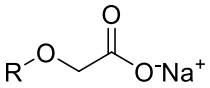
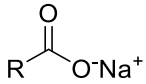
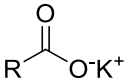
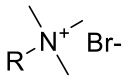
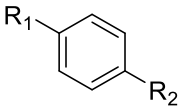
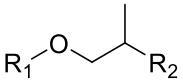
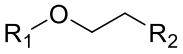
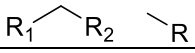
Cette valeur de HLB présente pourtant l'avantage de pouvoir être prédite à partir de la structure du tensioactif, ce qui n'est pas le cas de la mesure de PIT-Slope qui reste expérimentale. De plus, comme indiqué précédemment, la PIT-Slope présente une évolution non linéaire avec le nombre de carbones, de groupes EO et PO qui résulte de l'effet antagoniste que possède la température sur les tensioactifs ioniques et non-ioniques, ainsi que de l'augmentation de la solubilité du tensioactif de référence dans la phase huile avec l'augmentation de température (figure 9 et 13). Néanmoins, en considérant ces déviations comme assez faibles et limitées, il est possible d'envisager une contribution de groupe en vue de prédire cette valeur de PIT-Slope suivant la structure du tensioactif. L'équation 3, le tableau 4 et la figure 14 présentent cette contribution de groupes obtenue par régression multilinéaire des valeurs de PIT-Slope établies précédemment pour les tensioactifs EOR (Tableau 2) ainsi que celle des tensioactifs purs déjà décrite dans la littérature [224].

$$\frac{dPIT}{dx} = 99 + \sum (N_G . C_G) \qquad (III.3)$$

Où N_G représente le nombre de groupement chimique du même type dans la structure du tensioactif et C_G la contribution de ce groupement à la valeur de PIT-Slope.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau III.4 : Contribution de groupes pour la prédiction de la valeur de PIT-Slope de tensioactif de structure connue

Type de groupement	structure	Contribution à la PIT-Slope (°C)
Tête ionique sulfate de sodium		487
Tête ionique sulfonate de sodium		573
Tête ionique méthyl-éther carboxylate de sodium		473
Tête ionique carboxylate de sodium		461
Tête ionique carboxylate de potassium		469
Tête ionique de bromure de tetra-méthyl ammonium		536
Phényl		-118
Oxyde de propylène		-30
Oxyde d'éthylène		16
Carbone de la chaine lipophile		-13

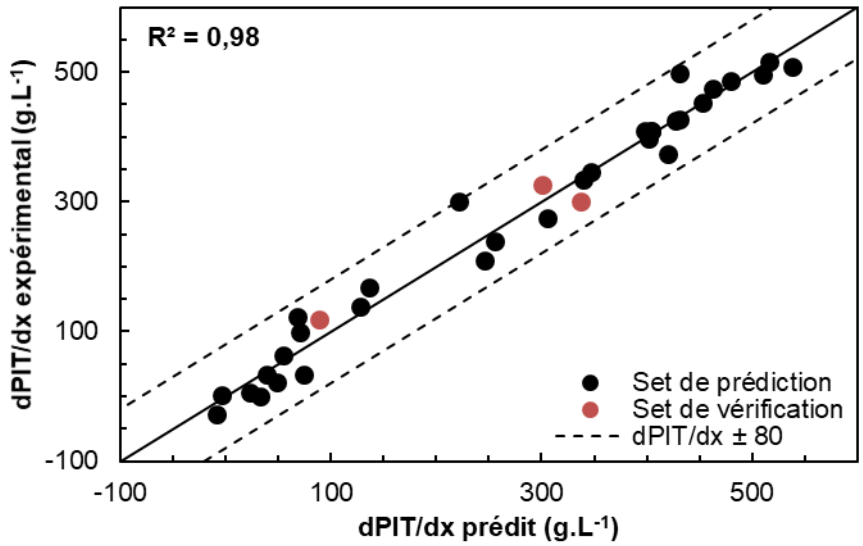


Figure III.14 : Comparaison de la PIT-Slope expérimentale et prédite par la contribution de groupes pour le set de prédiction. Pour le set de vérification, les valeurs de PIT-Slope de 3 molécules ont été prédites, à savoir le n-$C_{16-18}PO_7EO_{10}OCH_2COONa$, le i-$C_3C_7PO_4SO_4Na$ et le i-$C_{13}EO_{10}$ pour être comparées avec leurs valeurs expérimentales.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Comme indiqué par la figure 14, la valeur de PIT-Slope peut être prédite par la contribution de groupes avec une marge d'erreur de ±80°C. Cette imprécision importante indique le caractère non linéaire de l'influence de la température sur l'hydrophilie des tensioactifs. Néanmoins, les contributions obtenues permettent de prédire de façon correcte les valeurs de PIT-Slope des différents tensioactifs du set de vérification et sont en accord avec l'influence des groupements chimiques des tensioactifs sur l'hydrophilie. En effet, l'addition d'un carbone, d'un cycle phényl ou d'un groupe d'oxyde de propylène dans la chaine lipophile possède une contribution négative sur la valeur de PIT-Slope et donc un caractère hydrophobe, alors que l'addition de groupes d'oxyde d'éthylène possède une contribution positive et donc hydrophile. Concernant les têtes polaires classiquement utilisées en EOR, les contributions indiquent que la tête ionique méthyl éther carboxylate est la moins hydrophile. Cette tête ionique possède néanmoins une contribution plus hydrophile que la tête carboxylate de sodium classique estimée à 461°C. Cette contribution plus élevée peut être expliqué par l'apport d'hydrophilie du groupement éther qui se matérialise notamment par une diminution de la température de Krafft déjà remarquée pour les alkyl éther sulfates de sodium [235–237]. La contribution légèrement supérieure de la tête ionique carboxylate de potassium comparée avec celle de sodium est également attendue du fait d'une plus grande dissociation du contre-ion dans le cas du potassium que pour le sodium qui rend le tensioactif carboxylate un peu plus hydrophile [135,238].

Les discussions précédentes portaient sur l'effet de la température sur l'hydrophilie des tensioactifs considérés comme seul à l'interface. Pourtant dans le cadre EOR, les systèmes de tensioactifs utilisés sont des mélanges de différents tensioactifs dans le but d'ajuster plus facilement la formulation de la phase aqueuse à l'huile pétrolière. Dans l'optique de prédire la valeur de PIT-Slope des mélanges de tensioactifs pour l'EOR, il est nécessaire d'adapter à cette valeur un modèle de mélange. De façon simplifiée, un modèle de mélange linéaire peut être envisagé suivant la fraction massique X_i ou molaire x_i en tensioactif ajouté comme indiqué ci-dessous. Ce modèle considère le tensioactif hypothétiquement équivalent au mélange de tensioactifs testé ayant une valeur de PIT-Slope identique à ce dernier comme indiqué par la figure 15.

$$\left(\frac{dPIT}{dC}\right)_{mélange} = \sum\left(X_i.\left(\frac{dPIT}{dC}\right)_i\right) \quad ou \quad \left(\frac{dPIT}{dx}\right)_{mélange} = \sum\left(x_i.\left(\frac{dPIT}{dx}\right)_i\right) \qquad (III.4)$$

Pour estimer ces valeurs de PIT-Slope de mélanges, il est également nécessaire de calculer la masse molaire équivalente $M_{éq}$ du tensioactif hypothétiquement équivalent au mélange en fonction des fractions massiques et des masses molaires M_i de chacun des tensioactifs comme indiqué ci-dessous (Démonstration en Annexe 17).

$$\left(\frac{dPIT}{dx}\right)_{mélange} = \sum\left(x_i.\left(\frac{dPIT}{dx}\right)_i\right) \quad avec \quad x_i = X_i\frac{M_{éq}}{M_i} \quad et \quad M_{éq} = \frac{1}{\sum\left(\frac{X_i}{M_i}\right)} \qquad (III.5)$$

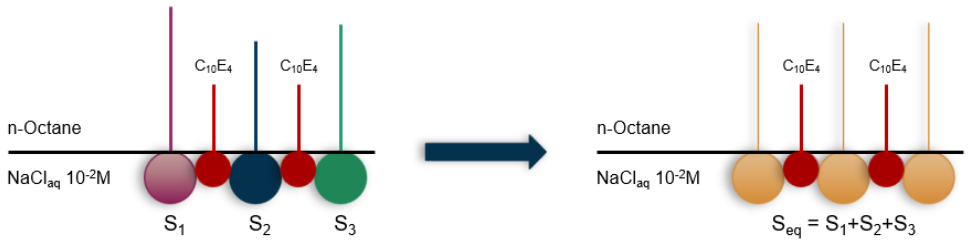


Figure III.15 : Illustration du modèle prédictif de la PIT-Slope pour les mélanges de tensioactifs avec $S_{éq}$ le tensioactif équivalent aux autres tensioactifs en mélange notés S_1, S_2 et S_3

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Ce modèle de mélange linéaire reste, au premier abord, questionnable par rapport aux interactions entre les têtes polaires ioniques et non-ioniques des tensioactifs [239–241] et a été testé sur une série de mélanges ioniques/non-ioniques dans le but de vérifier sa véracité comme le montre le tableau 5 et la figure 16. Pour ce faire, différents mélanges de tensioactifs ioniques (sulfates et carboxylates rallongés) ont été caractérisés par PIT-Slope en association avec des tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés et des co-solvants (*i*-C_xEO_y et 2-BuOH).

Tableau III.5 : Les différents mélanges de tensioactifs considérés pour évaluer le modèle prédictif de la PIT-Slope

Mélange de tensioactifs	dPIT/dC prédit	dPIT/dC exp	dPIT/dx prédit	dPIT/dx exp
33% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ + 33% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 33% *i*-$C_{13}EO_{13}$	34,4	39,9	226	223
66% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ + 33% *i*-$C_{13}EO_{13}$	36,9	48,1	249	253
66% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 33% *i*-$C_{13}EO_{13}$	31,9	33,2	199	202
66% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 33% *i*-$C_{13}EO_{10}$	30,3	31,5	181	184
66% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 33% *i*-$C_{10}EO_{10}$	32,1	33,6	187	196
66% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 33% *i*-$C_{17}EO_{12}$	29,8	30,3	186	176
40% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 60% 2-BuOH	14,1	14,4	14,1	26,1
60% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 40% 2-BuOH	21,8	24,6	31,1	45,2
66% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_5OCH_2COONa$ + 33% *i*-$C_{13}EO_{13}$	29	34,5	250	293
66% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{10}OCH_2COONa$ + 33% *i*-$C_{10}EO_{10}$	27,2	27,3	234	246
66% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{10}OCH_2COONa$ + 33% *i*-$C_{17}EO_{12}$	24,9	24,1	242	239

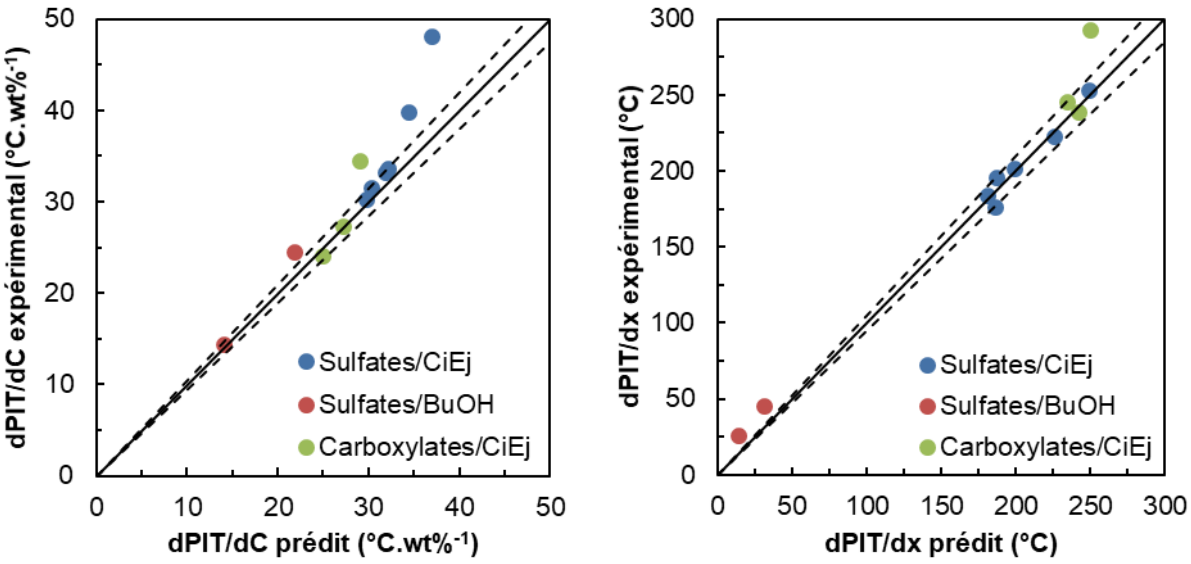


Figure III.16 : Différences entre la valeur de PIT-Slope prédite et expérimentale pour les mélanges de tensioactifs considérés en fonction de la fraction massique (gauche) et molaire (droite) avec une erreur de 5% (tirets noirs)

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Comme le montre la figure 16, le modèle de prédiction de la PIT-Slope des mélanges en masse minimise la valeur réelle de PIT-Slope du fait de la non considération de l'action des tensioactifs à l'échelle moléculaire. En effet, la prédiction marche assez bien dans le cas de la PIT-Slope en fraction molaire où, à l'exception d'un mélange carboxylate/C_iE_j et des mélanges sulfates/2-BuOH, les valeurs prédites correspondent aux valeurs expérimentales avec une marge d'erreur inférieure à 5%.

Dans le cas des mélanges sulfates/2-BuOH, le butanol est un solvant qui se partage facilement entre la phase huileuse et le film interfacial [242], tandis que le tensioactif sulfate, très hydrophile, reste au niveau du film interfacial. Il en résulte que l'interface est appauvrie en solvant lipophile et enrichie en tensioactif sulfate hydrophile par rapport à la composition théorique de l'interface, ce qui explique les valeurs expérimentales plus importantes obtenues par rapport aux valeurs prédites.

3.1.3. Application de la PIT-Slope aux systèmes pétroliers

Dans la mesure où la PIT-Slope permet de caractériser l'hydrophilie du tensioactif suivant une variation de température, elle peut être aussi utilisée en vue de caractériser le comportement des systèmes pétroliers vis-à-vis de l'influence de cette même variable. Une précédente étude sur les variations de la PIT de systèmes pétroliers présentant différents mélanges de tensioactifs avec l'huile GR a montré que les variations de la PIT d'un système de tensioactifs à l'autre pouvait être décrites en fonction du nombre de groupes d'oxyde d'éthylène et de carbones du co-tensioactif non-ionique ainsi que du type de tensioactif ionique utilisé (figures II.5 et II.7). L'utilisation de la PIT-Slope permet elle aussi de décrire cette évolution de la PIT mais de manière plus simple en réunissant les trois précédents paramètres en un seul. En effet, comme la PIT-Slope mesure l'hydrophilie du système de tensioactifs, elle prend nécessairement en compte le nombre de groupes d'oxyde d'éthylène et de carbones du co-tensioactif ainsi que l'hydrophilie apportée par le tensioactif ionique. Le tableau 6 et la figure 17 présentent l'évolution de la PIT en fonction de la valeur de PIT-Slope du système de tensioactifs avec l'huile pétrolière GR.

Tableau III.6 : Les différents systèmes de tensioactifs utilisés avec l'huile GR à 70 g.L^{-1} NaCl et 0,5wt% Na_2CO_3 ainsi que leurs valeurs de PIT-Slope expérimentales

Nom de mélange	Système de tensioactif	PIT (°C)	dPIT/dx (°C)
X	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$	71,2	253
A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ + *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$	65,2	223
B	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$	58,2	202
C	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{10}EO_{10}$	57,5	196
D	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{10}$	46,2	184

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

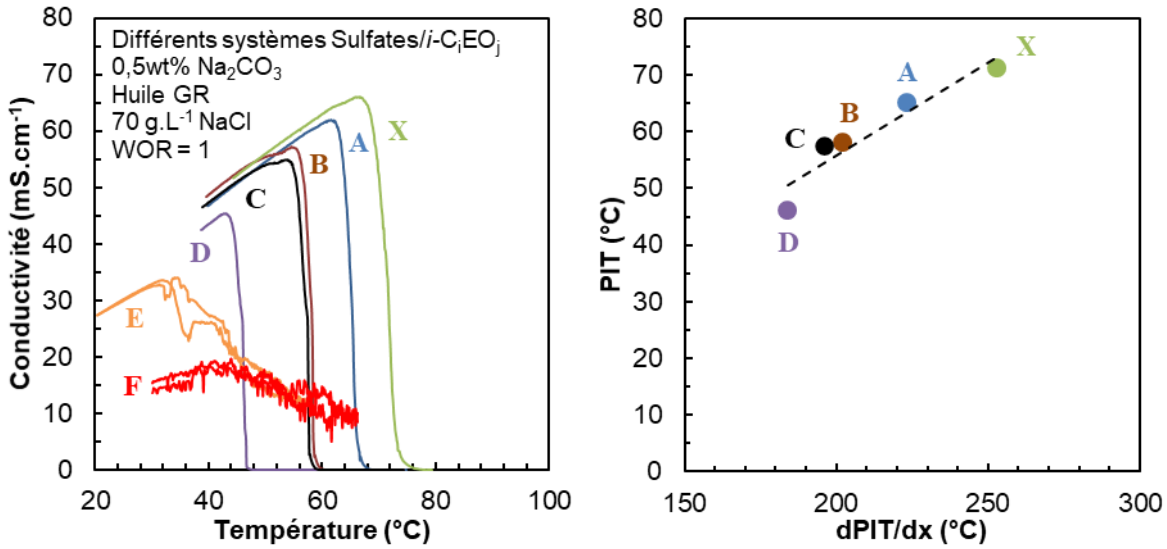


Figure III.17 : Mesures dynamiques de PIT pour différents mélanges de tensioactifs Sulfates/i-C_iEO_j avec l'huile GR à WOR = 1, 70 g.L^{-1} NaCl et 0,5wt% Na_2CO_3 (gauche) ainsi que la corrélation linéaire entre la PIT-Slope des mélanges de tensioactifs et la PIT de chaque système SOW pétrolier associé (droite)

La PIT-Slope permet de décrire non seulement l'évolution de la température optimale en fonction du système de tensioactifs à une salinité fixée, mais aussi certains paramètres du HLD quand on change le système de tensioactifs. Le tableau 7 et la figure 18 présentent l'évolution du paramètre c_T de l'équation du HLD en fonction de la PIT-Slope pour différents systèmes de tensioactifs avec l'huile GR déjà étudiés dans le chapitre 2 (figure II.13 et tableau II.3). Un système supplémentaire, le [1wt% *i*-$C_3C_7PO_4SO_4Na$ + 0,5wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$] a aussi été testé. On remarque que le paramètre c_T est corrélé linéairement avec la PIT-Slope du système de tensioactifs excepté pour le système composé de *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$, de SDS et de *i*-$C_{13}EO_{13}$ qui présente une valeur de PIT-Slope plus élevée par rapport à la corrélation. Cette déviation peut s'expliquer dans le sens où le SDS est beaucoup moins tolérant à la salinité que les tensioactifs ioniques rallongés ou les non-ioniques polyéthoxylés branchés [243–245]. On peut donc supposer que le SDS est écranté plus facilement à l'interface et perdrait ainsi ces propriétés tensioactives rendant le mélange beaucoup moins hydrophile par rapport à la prédiction. Cela indique également que l'hydrophilie mesurée par la méthode de la PIT-Slope ne rend pas compte de l'impact de la salinité sur l'hydrophilie des tensioactifs.

Tableau III.7 : Les différents systèmes de tensioactifs utilisés avec l'huile GR pour la détermination du paramètre c_T (figure II.13 et tableau II.3) ainsi que leurs valeurs de PIT-Slope prédites

Système de tensioactif	Pente Ln(S*) vs PIT (°C)	c_T ($°C^{-1}$)	dPIT/dx (°C)
1wt% $nC_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 0,5wt% $iC_{13}EO_{13}$	-58,1	0,0172	198
1wt% $nC_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ + 0,5wt% $iC_{13}EO_{13}$	-80,1	0,0125	249
1wt% $C_{17:1}COONa$ + 0,5wt% $iC_{13}EO_{13}$	-66,2	0,0151	239
0,88wt% $nC_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 0,62wt% $iC_{13}EO_{13}$	-49,9	0,0200	195
0,49wt% $nC_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ + 1,01wt% $iC_{13}EO_{13}$	-46,1	0,0217	190
0,52wt% $nC_{16\text{-}18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$ + 0,12wt% SDS + 0,86wt% $iC_{13}EO_{13}$	-55,9	0,0179	296
1 wt% $iC_3C_7PO_4SO_4Na$ + 0,5 wt% $iC_{13}EO_{13}$	-127,55	0,0078	268

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

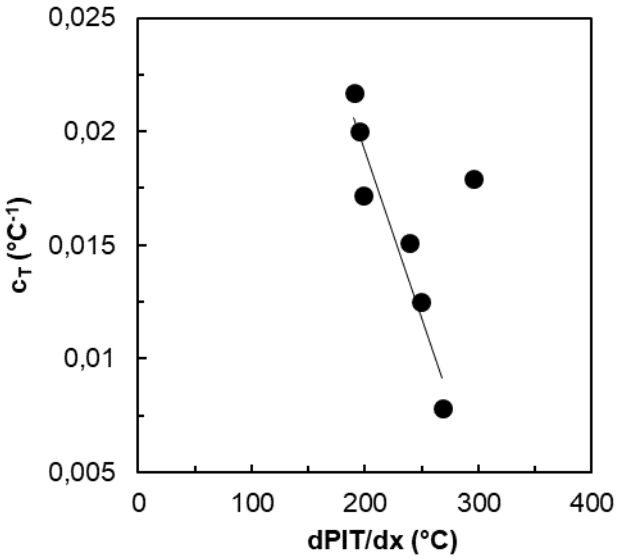


Figure III.18 : Corrélation entre la PIT-Slope et le paramètre c_T de l'équation du HLD pour différents mélanges de tensioactifs du tableau 7 avec l'huile GR

De manière générale, c_T diminue avec l'augmentation des valeurs de PIT-Slope, ce qui est attendu car les tensioactifs ioniques ont les PIT-Slopes les plus importantes et ils contribuent à diminuer la valeurs de c_T (valeurs de c_T positives dans le cas des tensioactifs non-ioniques et négatives pour les ioniques) [90]. Dans le cas des tensioactifs ioniques propoxylés, il a été montré que les valeurs de c_T sont très proches de 0 et indique une quasi insensibilité à la température [179,203]. Cette observation va dans le sens attendu, pour lequel le tensioactif non-ionique impose la sensibilité à la température du mélange ionique/non-ionique (voir Chapitre 2).

3.2. Caractérisation des tensioactifs exogènes en salinité

3.2.1. Principe de la mesure de SPI-Slope

La mesure de PIT-Slope permet donc de définir l'hydrophilie d'un tensioactif ou d'un mélange de tensioactifs suivant l'influence de la température. Cette mesure, faite à une salinité fixée, ne permet pas de rendre compte de l'influence de la salinité sur les systèmes de tensioactifs comme indiqué par la figure 19. Cette figure présente les inversions de phase dynamique en salinité de deux systèmes de tensioactifs avec la même huile pétrolière GR à 55°C. Ces systèmes sont composés de deux types de tensioactifs ioniques différents et de deux co-tensioactifs non-ioniques différents mais avec des proportions calculées pour avoir la même valeur de PIT-Slope de 200°C. La mesure de la SPI dynamique de chaque système permet d'obtenir une salinité optimale de 92 g.L^{-1} NaCl pour le système [*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$] et de 215 g.L^{-1} NaCl pour le système [*n*-$C_{16\text{-}18}EO_5OCH_2COONa$ + *i*-$C_{13}EO_{10}$]. Cet écart important de salinité optimale entre les deux systèmes est assez éloquent pour stipuler que la mesure de PIT-Slope ne permet pas une mesure de cette même hydrophilie quand la salinité est utilisée comme variable de formulation. La PIT-Slope n'est donc représentative que pour des systèmes où la salinité est fixée, et possède donc un intérêt limité pour le cadre EOR, où la salinité reste la variable de formulation majoritaire.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

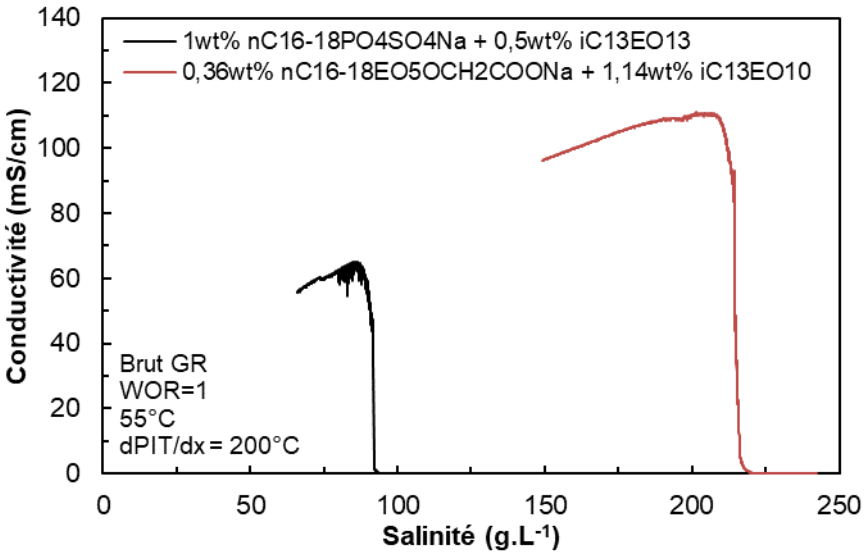


Figure III.19 : 2 systèmes SOW pétroliers avec la même huile et ayant la même valeur de PIT-Slope mais n'aboutissant pas à la même salinité optimale

Dans le but de décrire l'impact de la salinité sur les systèmes de tensioactifs, une nouvelle méthode de détermination de l'hydrophilie a été construite en se basant sur l'expérience de SPI précédemment décrite dans le chapitre 2. La méthode est identique à celle de la PIT-Slope et consiste à ajouter une quantité progressive de tensioactif à caractériser à un système de référence de SPI connue et de mesurer la variation de cette SPI suite aux ajouts de tensioactifs. Le système de référence choisi est sensiblement le même que celui utilisé pour la PIT-Slope, à savoir le 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-octane/H_2O, de manière à avoir une référence commune entre les deux échelles de mesure et aussi parce que ce système de référence est particulièrement adapté à la mesure de la SPI du fait d'une déviation minimale de celle-ci avec l'augmentation de la concentration en $C_{10}E_4$. L'optimisation de la méthode de mesure de la SPI pour cette caractérisation permet un maintien de la concentration de $C_{10}E_4$ et du ratio massique durant l'expérience comme présenté par la figure 20.

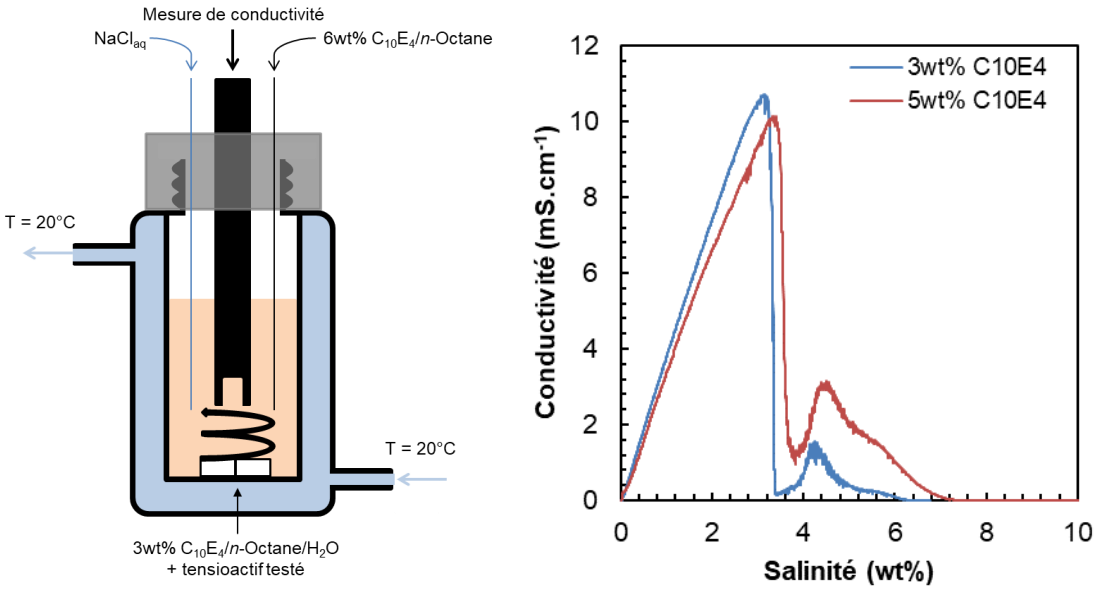


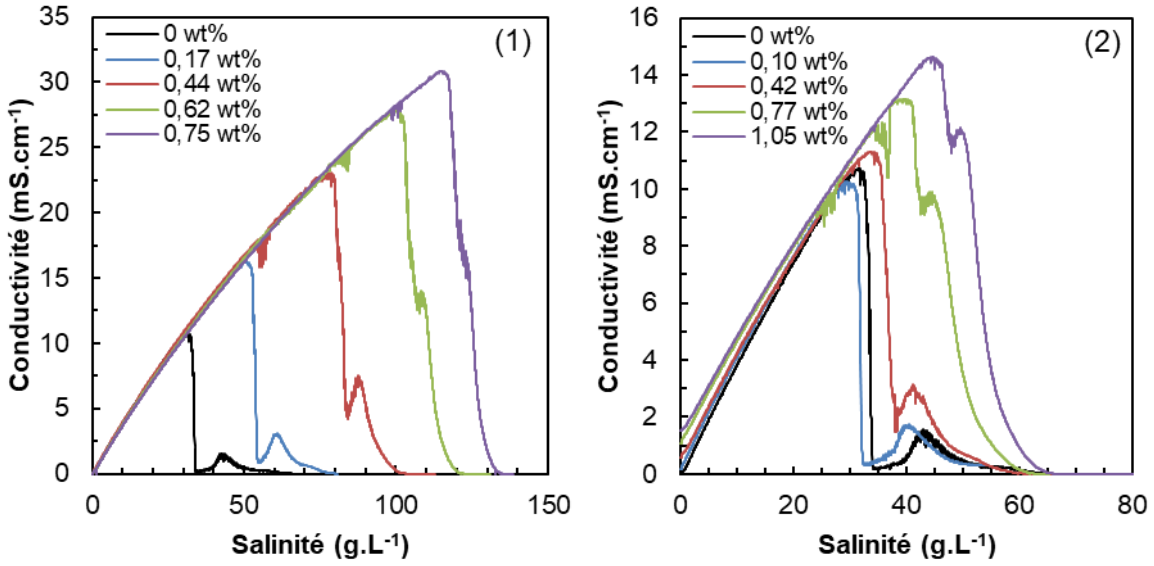
Figure III.20 : Dipositif expérimental de la mesure de SPI-Slope (gauche) et impact de la concentration en $C_{10}E_4$ sur la SPI du système de référence

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Comme indiqué par cette figure, le déplacement de la salinité optimale va de 3,3wt% à 3,6wt% NaCl lorsque la concentration en $C_{10}E_4$ passe de 3wt% à 5wt% au sein de l'échantillon. La variation de salinité optimale reste donc assez faible comparée au changement de concentration de $C_{10}E_4$, indiquant que la salinité optimale n'est pas très impactée par la concentration du tensioactif de référence. Un système de référence aussi reproductible est un avantage pour la caractérisation par SPI-Slope dans la mesure où les changements de salinité optimale ne seront dus qu'aux tensioactifs ajoutés et non à la variation de la concentration du tensioactif de référence. Ce comportement du tensioactif de référence vis-à-vis de la salinité optimale est due à sa haute pureté qui limite le phénomène de partition des différents monomères entre phases aqueuse et huileuse, à l'inverse des tensioactifs non-ioniques commerciaux [246,247].

3.2.2. Mesure de SPI-Slope des tensioactifs pour l'EOR

La SPI-Slope permet donc une mesure relative de l'hydrophilie des tensioactifs suivant une variation de salinité. La figure 21 présente les variations de la SPI du système de référence en fonction de la concentration ajoutée pour quatre tensioactifs commerciaux différents : le *i*-$C_{13}EO_{13}$, le *n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$, le *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$ et le CEPSA P-900 ou (*n*-$C_{10\text{-}13})_2PhSO_3Na$. Pour les trois premiers tensioactifs, la SPI du système de référence devient plus importante avec l'augmentation de la concentration en tensioactif ajouté, signe que ces trois tensioactifs sont plus hydrophiles que le tensioactif de référence $C_{10}E_4$ quand la salinité est la variable de formulation. Dans le cas du dernier tensioactif, la SPI du système de référence diminue avec l'augmentation de la concentration en tensioactif ajouté, indiquant que celui-ci est plus lipophile que le $C_{10}E_4$. Ce résultat contraste avec le fait que la caractérisation par PIT-Slope avait évalué ce tensioactif comme plus hydrophile par rapport au $C_{10}E_4$. En effet, la tête ionique sulfonate gagne en hydrophilie alors que les groupes d'oxyde d'éthylène deviennent de plus en plus lipophiles avec l'élévation de la température. Dans le cas de la salinité, ce tensioactif possède deux chaines de 12 carbones environ avec un groupe phényl qui renforce son côté hydrophobe et le groupe sulfonate est écranté préférentiellement alors que les groupes d'oxyde d'éthylène du $C_{10}E_4$ sont bien plus tolérants au sel [225,248]. Les effets contraires que possèdent la température et la salinité sur l'hydrophilie des tensioactifs ioniques induisent des différences notables entre les mesures de PIT-Slope et de SPI-Slope qui seront discutées en détails par la suite.



© 2020 Tous droits réservés.

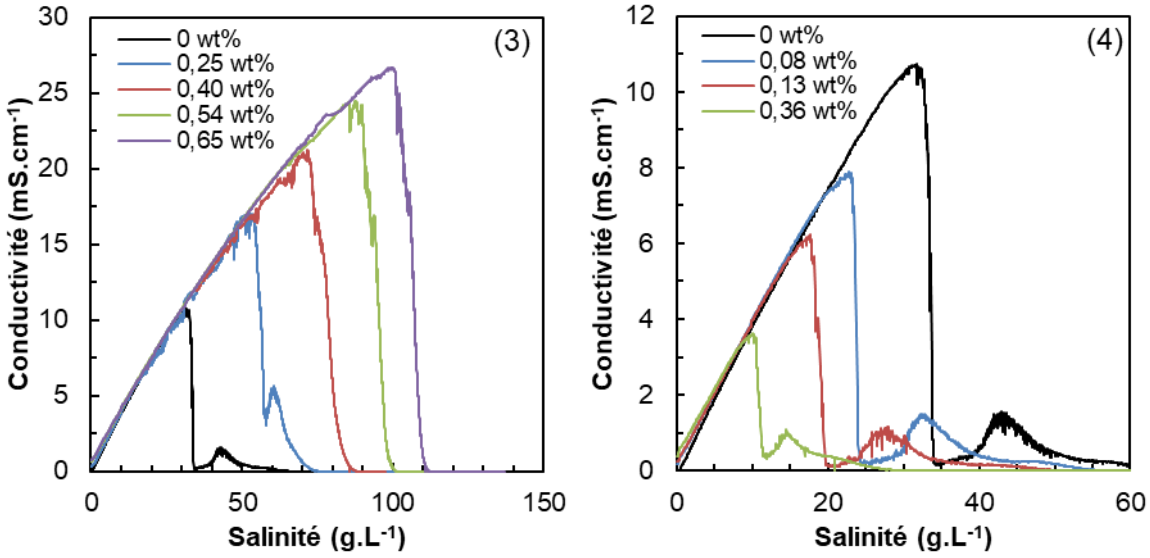


Figure III.21 : Variation de la SPI du système de référence en fonction de l'ajout des tensioactifs EOR i-$C_{13}EO_{13}$ (1), n-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ (2), n-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_5OCH_2COONa$ (3) et CEPSA P-900 ou $(n\text{-}C_{10\text{-}13})_2PhSO_3Na$ (4)

D'après la figure 21, la variation de la SPI du système de référence pour l'ajout de tensioactif *i*-$C_{13}EO_{13}$ semble plus importante que pour celui du *n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$, indiquant que le *i*-$C_{13}EO_{13}$ serait plus hydrophile que le *n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ par rapport à la variation de salinité. En effet, quand la salinité augmente, le groupement sulfate, tout comme le sulfonate du (*n*-$C_{10\text{-}13})_2PhSO_3Na$, vont être écrantés en priorité ce qui va grandement diminuer leur caractère hydrophile. De plus, ces tensioactifs possèdent des chaines carbonées plus longues et la présence de groupements d'oxyde de propylène qui sont plus lipophiles que les groupements d'oxyde d'éthylène du *i*-$C_{13}EO_{13}$ [177,178]. Sur ce point, l'ajout de tensioactif *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$ à une évolution comparable à celui du *i*-$C_{13}EO_{13}$ du fait de la présence de nombreux groupements d'oxyde d'éthylène qui renforcent son caractère hydrophile. Les figures 22 et 23 présentent les variations de SPI du système de référence en fonction de l'ajout des différents tensioactifs ioniques et non-ioniques étudiés.

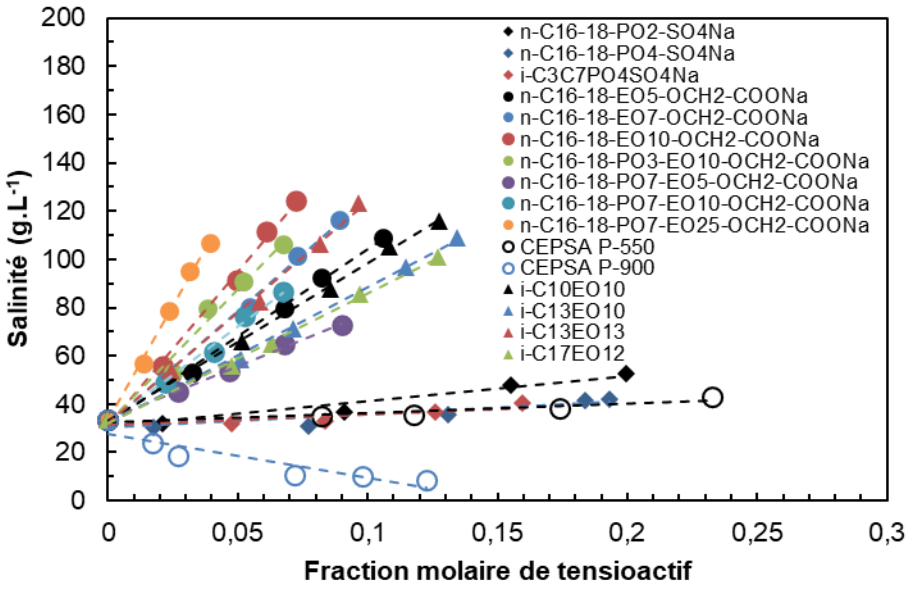


Figure III.22 : Variation de la SPI du système de référence en fonction de l'ajout de tensioactif ionique et non-ionique pour l'EOR suivant la fraction molaire

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

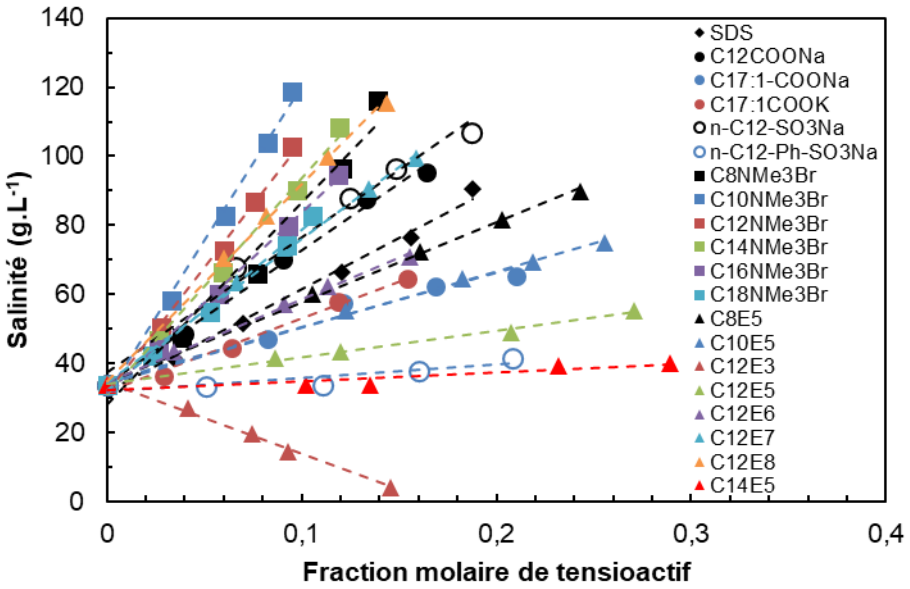


*Figure III.23 : Variation de la SPI du système de référence en fonction de l'ajout de tensioactif ionique et non-*ionique purs *suivant la fraction molaire*

Suite à la mesure des variations de la SPI du système de référence en fonction de la fraction molaire de tensioactif ajouté (dSPI/dx), il est facile de déduire le caractère hydrophile ou lipophile du tensioactif ajouté par rapport à un changement de salinité. Si la variation de la SPI est positive (dSPI/dx>0), le tensioactif ajouté est plus hydrophile que le tensioactif de référence $C_{10}E_4$ car son ajout augmente la salinité optimale du système. Dans le cas contraire où la variation est négative (dSPI/dx<0), le tensioactif ajouté est alors plus lipophile que le $C_{10}E_4$ car il diminue cette salinité. La régression linéaire de la variation de la SPI par rapport à la fraction molaire en tensioactif ajouté permet d'associer une valeur d'hydrophilie (dSPI/dx) à chaque tensioactif, et ensuite de les classer selon une échelle relative centrée sur le tensioactif de référence $C_{10}E_4$. La valeur de SPI-Slope pour les tensioactifs non-ioniques est également liée à l'équation du HLD et à ses paramètres comme indiqué par l'équation 6 (démonstration en Annexe 18).

$$\frac{dSPI}{dx} = \frac{(PACN_1 - PACN_2).\delta_1}{\left(\delta_1 + x.(\delta_2 - \delta_1)\right)^2} \xrightarrow[\delta_2 \to \delta_1]{} \frac{PACN_1 - PACN_2}{\delta_1} \qquad (III.6)$$

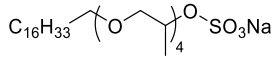
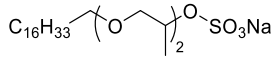
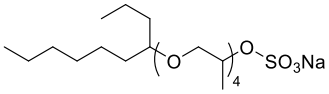
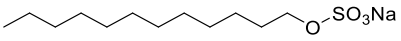
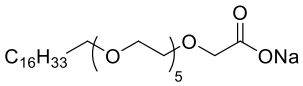
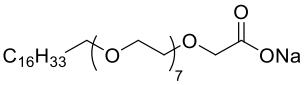
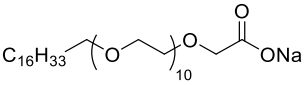
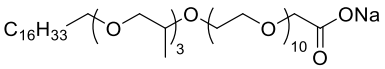
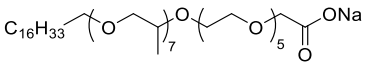
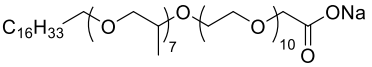
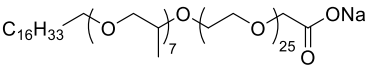
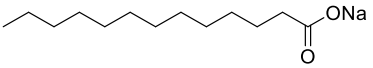
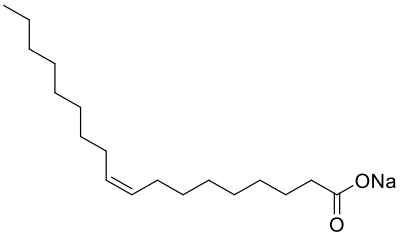
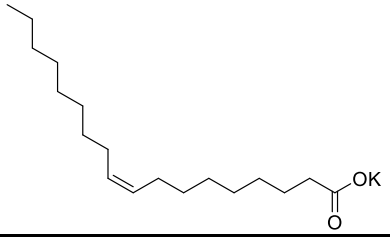
$$avec\ \delta = \frac{b}{k}\ \ et\ \ PACN = \frac{\alpha - EON}{k}$$

où $PACN_1$ et δ_1 sont les paramètres du HLD normalisé [195] du tensioactif de référence $C_{10}E_4$ et x, $PACN_2$ et δ_2 sont respectivement la fraction molaire par rapport au tensioactif de référence et les paramètres du HLD normalisé du tensioactif ajouté. Comme indiqué par les figures 22 et 23, la variation de la SPI du système de référence apparait linéaire avec la fraction molaire de tensioactif ajouté même pour les tensioactifs ioniques. En effet, la salinité affecte les tensioactifs ioniques et non ioniques en diminuant leur hydrophilie. Cette diminution conjointe de l'hydrophilie des tensioactifs ajoutés et de référence lors de l'augmentation de salinité induit une évolution linéaire de la salinité optimale en fonction de l'ajout du tensioactif testé. L'évolution de la SPI avec la fraction molaire est particulièrement linéaire pour les tensioactifs rallongés et non-ioniques fortement hydrophiles. En revanche, cette évolution linéaire est plus discutable pour certains tensioactifs comme l'oléate de sodium ou le CEPSA P-900 qui semblent présenter une stabilisation de la SPI au-dessus d'un certain ratio molaire.

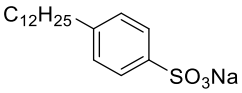
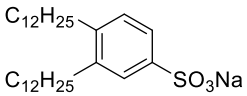
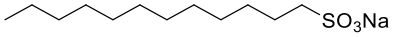
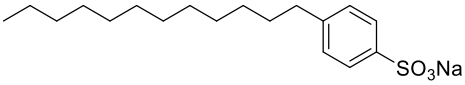
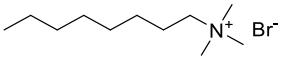
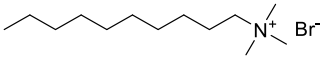
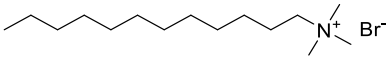
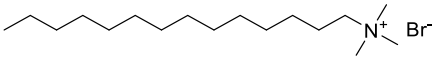
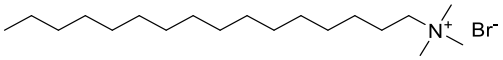
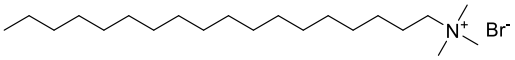
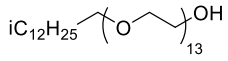
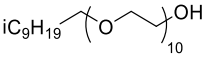
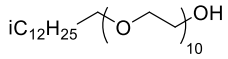
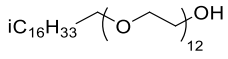
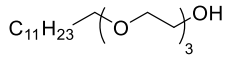
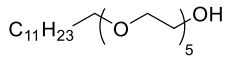
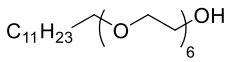
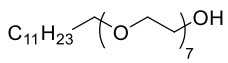
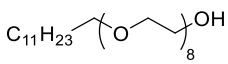
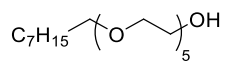
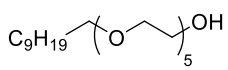
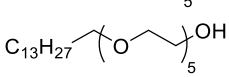
© 2020 Tous droits réservés.

Ce comportement peut être lié à une diminution particulière de l'hydrophilie de ce type de tensioactif du fait de la présence d'une liaison covalente dans sa chaine lipophile pour l'oléate de sodium et d'une interaction lipophile conjointe des chaines bicaténaires pour le CEPSA P-900. Cette linéarité est également moins bonne pour les tensioactifs ayant une hydrophilie proche du $C_{10}E_4$, tels que le *n*-$C_{12}PhSO_3Na$ ou le *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$, du fait de la marge d'erreur plus importante dans la détermination de la SPI. Le tableau 8 indique les valeurs de SPI-Slope déterminées pour les tensioactifs étudiés.

Tableau III.8 : Valeurs de SPI-Slope des tensioactifs étudiés selon leurs fraction molaire (dSPI/dx) exprimées en $g.L^{-1}$ ou en wt% NaCl

Tensioactif testé	Structure	dSPI/dx ($g.L^{-1}$)	dSPI/dx (wt%)
n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$		55	5,3
n-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$		104	9,9
i-$C_3C_7PO_4SO_4Na$		45	4,1
SDS		298	27,8
n-$C_{16\text{-}18}EO_5OCH_2COONa$		719	66,3
n-$C_{16\text{-}18}EO_7OCH_2COONa$		947	86,8
n-$C_{16\text{-}18}EO_{10}OCH_2COONa$		1281	117
n-$C_{16\text{-}18}PO_3EO_{10}OCH_2COONa$		1120	104
n-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_5OCH_2COONa$		444	41,8
n-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{10}OCH_2COONa$		805	75,3
n-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$		1903	176
$C_{12}COONa$		387	35,5
$C_{17:1}COONa$		156	14,5
$C_{17:1}COOK$		212	19,8

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

CEPSA P-550		40	3,6
CEPSA P-900		-184	-18,1
n-$C_{12}SO_3Na$		390	35,6
n-$C_{12}PhSO_3Na$		38,5	3,5
n-C_8NMe_3Br		585	53,3
n-$C_{10}NMe_3Br$		889	80,7
n-$C_{12}NMe_3Br$		725	66,4
n-$C_{14}NMe_3Br$		624	57,0
n-$C_{16}NMe_3Br$		521	47,9
n-$C_{18}NMe_3Br$		465	43,0
i-$C_{13}EO_{13}$		918	83,9
i-$C_{10}EO_{10}$		652	59,2
i-$C_{13}EO_{10}$		563	51,3
i-$C_{17}EO_{12}$		539	49,9
$C_{12}E_3$		-207	-20,5
$C_{12}E_5$		77	7,2
$C_{12}E_6$		240	22,3
$C_{12}E_7$		415	38,0
$C_{12}E_8$		570	51,9
C_8E_5		232	21,3
$C_{10}E_5$		162	15,0
$C_{14}E_5$		26,7	2,4

L'addition de groupes d'oxyde d'éthylène et de propylène modifie l'hydrophilie des tensioactifs et entraine a fortiori une variation de leurs valeurs de SPI-Slope. Comme présenté dans le tableau 8, l'augmentation du nombre de groupes d'oxyde d'éthylène dans la structure du tensioactif contribue à diminuer l'écrantage de sa tête polaire ou ionique, et donc à augmenter son hydrophilie et sa valeur de SPI-Slope. A l'inverse, l'augmentation du nombre de carbones linéaires ou de groupes d'oxyde de propylène dans la structure du tensioactif contribuent à renforcer son caractère lipophile, et donc à diminuer sa valeur de SPI-Slope. Le type de tête ionique a également un effet, le dodecyl sulfonate de sodium possède une SPI-Slope supérieure au dodecyl sulfate de sodium.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Ce résultat peut être expliqué par l'effet kosmotrope plus marqué de la tête sulfate par rapport au sulfonate, de par sa plus grande densité de charge, qui tend plus facilement à interagir avec des électrolytes libres en solution [238]. La ramification de la chaine carbonée contribue également à diminuer d'autant plus l'hydrophilie du tensioactif (comparaison du *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ et du *i*-$C_3C_7PO_4SO_4Na$) de la même façon que l'incorporation d'un groupe phényl (comparaison du *n*-$C_{12}PhSO_3Na$ et du *n*-$C_{12}SO_3Na$). Enfin la mesure de l'hydrophilie par SPI-Slope est précise dans la mesure où les tensioactifs CEPSA P-550 commercial et *n*-$C_{12}PhSO_3Na$ pur ont la même structure et quasiment la même valeur de SPI-Slope.

Par la suite, la détermination de la valeur de SPI-Slope permet de classer les tensioactifs entres eux sur une échelle d'hydrophilie centrée sur le $C_{10}E_4$. La figure 24 présente cette nouvelle échelle de classification de l'hydrophilie des tensioactifs suivant l'influence de la salinité.

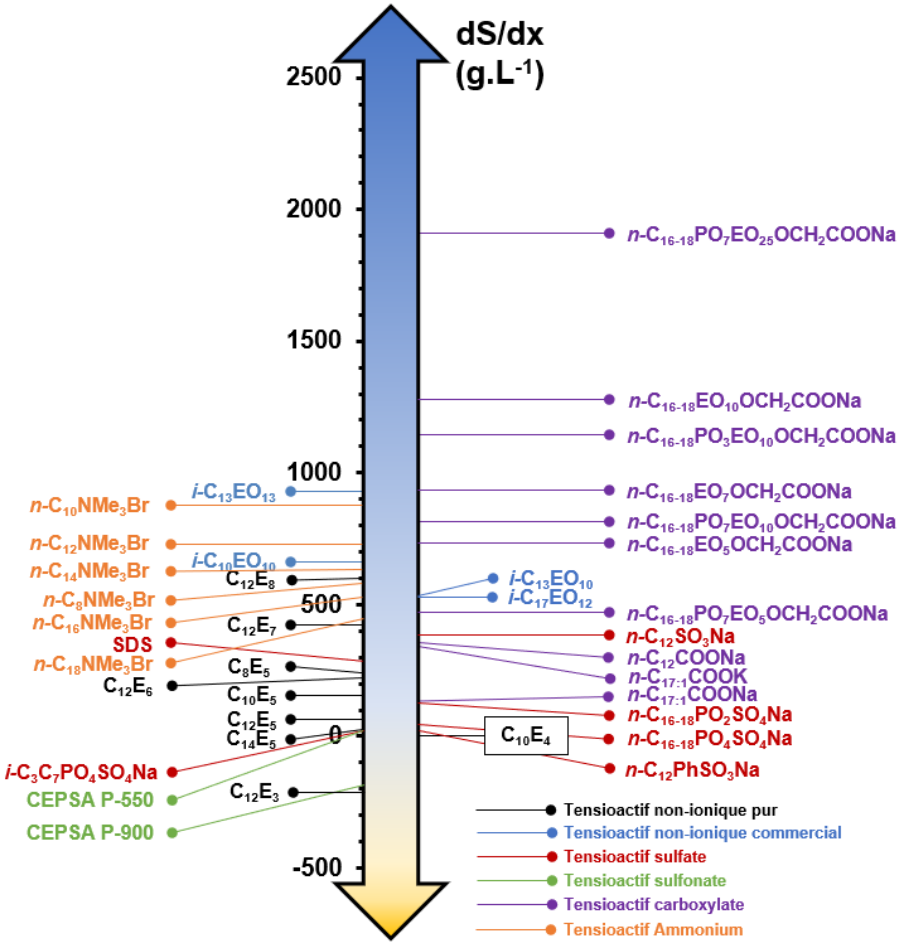


Figure III.24 : Echelle de SPI-Slope pour la comparaison de l'hydrophilie des tensioactifs selon l'influence de la salinité

En utilisant cette représentation, il est possible de trouver des tensioactifs, structurellement différents, mais qui présentent les mêmes valeurs de SPI-Slope tels que le *n*-$C_{16\text{-}18}EO_7OCH_2COONa$ et le *i*-$C_{13}EO_{13}$. C'est également le cas pour le *n*-$C_{16\text{-}18}EO_5OCH_2COONa$ et le *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{10}OCH_2COONa$ qui possèdent des valeurs de SPI-Slope très proches, indiquant que l'addition de 5 groupes hydrophiles d'oxyde d'éthylène compense la présence de 7 groupes lipophiles d'oxyde de propylène. Harwell *et al.* ont également étudié l'influence de l'addition de groupes d'oxyde d'éthylène et de propylène sur l'hydrophilie des tensioactifs rallongés du type $C_nPO_xEO_ySO_4Na$ au travers du concept du HLD [196].

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

D'après cette étude, l'addition d'un groupe d'oxyde de propylène augmente la valeur du paramètre σ originel de l'équation du HLD de 0,21 tandis qu'un groupe d'oxyde d'éthylène possède une contribution de -0,26. Ainsi, d'après ces valeurs, l'addition de 5 groupes éthoxylés est compensé par la présence de 6 groupes propoxylés, ce qui est assez proche de nos résultats. Néanmoins, cette étude a été réalisée sur des tensioactifs n'ayant pas tous la même longueur de chaine carbonée, entre 12 et 15 carbones, ce qui peut grandement influencer la valeur du paramètre σ et donc la contribution effective des groupes éthoxylats et propoxylats sur l'hydrophilie. Sur ce point, Salager *et al.* ont obtenu une contribution hydrophobe plus importante pour l'addition de groupes propoxylés sur un tensioactif commercial de structure $C_{12}PO_xEO_2SO_4Na$ avec une contribution moyenne de 0,33 sur la valeur du paramètre σ [150,249].

Dans ce sens, la mesure de SPI-Slope peut elle aussi permettre de déterminer la contribution de l'addition de groupes éthoxylats et propoxylats sur l'hydrophilie des tensioactifs. La figure 25 présente l'impact de la longueur de la chaine carbonée, du nombre de groupes d'oxyde d'éthylène et de propylène sur la valeur de SPI-Slope des tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés et ioniques de type carboxylate et ammonium.

Comme expliqué précédemment, l'augmentation du nombre de groupes d'oxyde de propylène et de carbones dans la chaine lipophile du tensioactif contribuent à diminuer sa valeur de SPI-Slope, et donc son hydrophilie suivant l'influence de la salinité. Concernant l'augmentation du nombre de carbones, cette baisse linéaire d'hydrophilie n'intervient que pour une longueur de chaine minimale de 10 carbones dans le cas des bromures de n-alkyl ammoniums quaternaires. En effet le C_8NMe_3Br possède une valeur de SPI-Slope bien inférieure à celle du $C_{10}NMe_3Br$ ce qui n'est pas logique du fait de l'apport hydrophobique d'un carbone supplémentaire dans la chaine du tensioactif. Ce phénomène est principalement dû au fait que pour des longueurs de chaines inférieures à 10 carbones, le tensioactif est très hydrophile et ne se localise pas préférentiellement dans le film interfacial mais reste en solution dans la phase aqueuse. Cette plus faible présence au sein du film interfacial est donc responsable de la plus faible hydrophilie mesurée car le tensioactif étant moins présent, il stabilise beaucoup moins l'interface vis-à-vis de l'influence de la salinité.

A l'inverse du nombre de carbones et de groupes d'oxyde de propylène, l'addition de groupements éthoxylats dans la structure du tensioactif apporte de l'hydrophilie et augmente ainsi la valeur de SPI-Slope du tensioactif. On peut remarquer que l'évolution de la SPI-Slope avec le nombre d'oxyde d'éthylène est plus important dans le cas de la série des $C_{12}E_n$ que des *n*-$C_{16\text{-}18}EO_nOCH_2COONa$ possiblement dû au fait que la longueur de la chaine lipophile limite également l'influence de l'addition de groupes éthoxylats sur l'hydrophilie. Cette évolution linéaire présente l'avantage de pouvoir assez facilement prédire la valeur de SPI-Slope de tensioactifs dans une série homogène. Dans ce sens, la valeur de SPI-Slope pourrait être un descripteur intéressant pour le design de tensioactifs adaptés à des applications ciblés.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

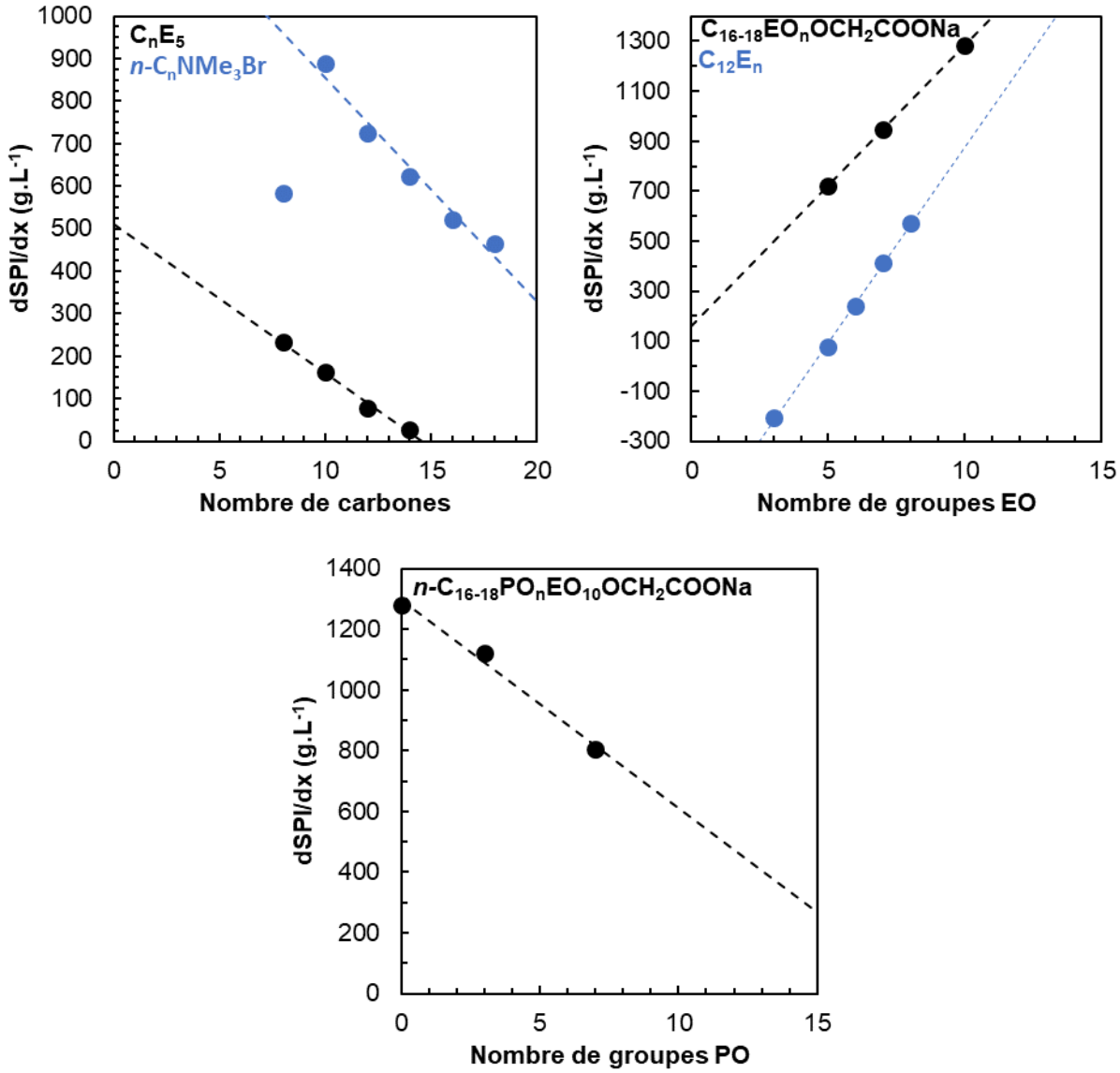


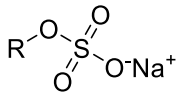
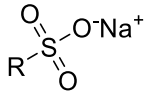
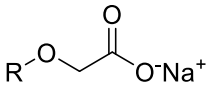
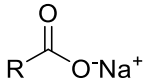
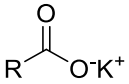
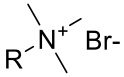
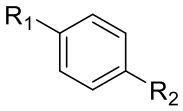
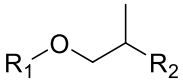
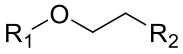
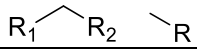
Figure III.25 : Influence du nombre de groupes d'oxyde d'éthylène, de propylène et du nombre de carbones dans la chaine lipophile sur la valeur de SPI-Slope des tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés et ioniques de type carboxylate et ammonium

Après détermination de la valeur idéale de SPI-Slope que devrait avoir le tensioactif pour une application précise, il est possible de déterminer le type de tête polaire, le nombre de groupes éthoxylats et propoxylats ainsi que le nombre de carbones du tensioactif dans la mesure où l'évolution linéaire de la valeur de SPI-Slope avec le nombre de carbone, de groupes EO et PO permet d'envisager une contribution de groupes. L'équation 7, le tableau 9 et la figure 26 présentent cette contribution de groupes obtenue par régression multilinéaire des données du précédant tableau 8. Cette contribution ne prend en compte que les tensioactifs ayant une chaine lipophile supérieure ou égale à 12 carbones pour les tensioactifs ioniques en vue d'éviter les problèmes de non-linéarité dus à des effets de partages trop importants.

$$\frac{dSPI}{dx} = 19 + \sum (N_G . C_G) \qquad (III.7)$$

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau III.9 : Contribution de groupes pour la prédiction de la valeur de SPI-Slope de tensioactif de structure connue

Type de groupement	structure	Contribution à la SPI-Slope ($g.L^{-1}$)
Tête ionique sulfate		637
Tête ionique sulfonate		672
Tête ionique méthyl-éther carboxylate de sodium		780
Tête ionique carboxylate de sodium		616
Tête ionique carboxylate de potassium		619
Tête ionique de bromure de tetra-méthyl ammonium		941
Phényl		-338
Oxyde de propylène		-60
Oxyde d'éthylène		84
Carbone de la chaine lipophile		-25

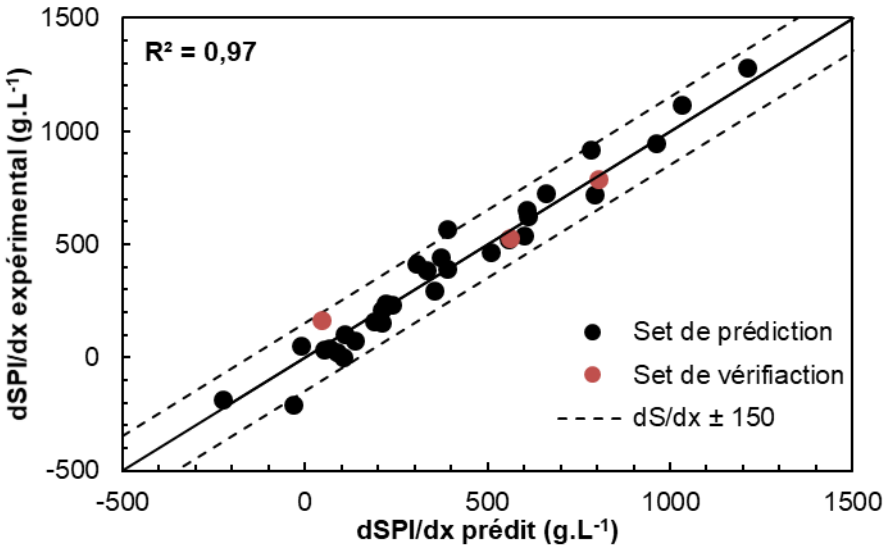


Figure III.26 : Comparaison de la SPI-Slope expérimentale et prédite par la contribution de groupes pour le set de prédiction. Pour le set de vérification, les valeurs de SPI-Slope de 3 molécules ont été prédites, à savoir le n-$C_{16-18}PO_7EO_{10}OCH_2COONa$, le i-$C_3C_7PO_4SO_4Na$ et le i-$C_{13}EO_{10}$ pour être comparées avec leurs valeurs expérimentales.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Comme explicité par cette figure, la valeur de SPI-Slope peut être prédite par la contribution de groupes avec une marge d'erreur de ±150 $g.L^{-1}$ NaCl sur la valeur de SPI-Slope. La contribution hydrophile d'un groupement d'oxyde d'éthylène (+84 $g.L^{-1}$) est plus importante que celle d'un groupe lipophile d'oxyde de propylène (-60 $g.L^{-1}$) ce qui est en accord avec les études antérieures de la littérature [135,250,251]. Par ailleurs, la contribution de 5 groupes d'oxyde d'éthylène (+420 $g.L^{-1}$) compense celle de 7 oxyde de propylène (-420 $g.L^{-1}$) ce qui valide notre évaluation réalisée précédemment. Ce modèle est également cohérant quant à la contribution hydrophile des têtes ioniques, avec une tête sulfonate plus hydrophile qu'une tête sulfate, elle-même plus hydrophile qu'une tête carboxylate, qui peut s'expliquer par l'effet kosmotrope plus marqué de la tête sulfate et carboxylate par rapport au sulfonate déjà expliqué précédemment [238]. La contribution hydrophile des têtes ioniques évolue donc dans le même sens que leurs valeurs de PIT-Slope [224], que leurs duretés reportées par Vlachy *et al.* [238] ainsi que leurs salino-résistances étudiées par Skauge *et al.* [252]. La tête éthoxy-carboxylate présente, elle aussi, une contribution hydrophile bien plus élevée que les têtes sulfonate et sulfate, qui est peut-être due à la présence du groupement éther qui accroit sa tolérance au sel [235,243,253,254]. Enfin la tête ammonium quaternaire semble présenter la contribution hydrophile la plus importante avec 941 $g.L^{-1}$ NaCl. En réalité cette forte contribution n'est pas comparable à celle des tensioactifs anioniques car l'écrantage se réalise par l'anion chlorure sur l'ammonium quaternaire ce qui est très différent de l'écrantage par l'ion sodium sur les anioniques. La grande valeur obtenue donne néanmoins une indication de l'hydrophilie de ce type de tensioactif par rapport aux anioniques pour des applications nécessitant l'emploi de chlorure de sodium.

Dans la mesure où la salino-résistance des tensioactifs est souvent corrélée à la valeur de la salinité optimale des systèmes SOW [255], la valeur de SPI-Slope peut également rendre compte de la sensibilité des tensioactifs à la salinité. L'étude entreprise par Skauge *et al.* a permis de mesurer les salinités optimales obtenues avec différents tensioactifs de type alkyl éther sulfonate et carboxylate en mélange avec du 2-butanol, de l'heptane et de l'eau salée à WOR=2 [252]. Les résultats indiquent que les salinités optimales obtenues évoluent dans le même sens que les valeurs de SPI-Slope prédites de ces tensioactifs pour les composés entièrement solubles à la salinité définie (tableau 10 et figure 27). Pour cette raison, la mesure de SPI-Slope pourrait être un descripteur rapide pour caractériser la salino-résistance des tensioactifs.

Tableau III.10 : Salinités optimales déterminées pour différents tensioactifs de type alkyl éther sulfonate et carboxylate en mélange avec du 2-butanol, de l'heptane et de l'eau salée à WOR=2 [252] *ainsi que les valeurs prédites de SPI-Slope pour ces tensioactifs*

Tensioactif	dSPI/dx prédit ($g.L^{-1}$)	S* ($g.L^{-1}$)
$C_9PhEO_3SO_3Na$	379	120
$C_9PhEO_{4.5}SO_3Na$	505	130
$C_9PhEO_5SO_3Na$	547	170
$C_9PhEO_6SO_3Na$	630	195
$C_9PhEO_9SO_3Na$	882	260
$C_{12}PhSO_3Na$	52	80
$C_9PhEO_{3.1}OCH_2COONa$	387	140
$C_9PhEO_{4.1}OCH_2COONa$	471	160
$C_9PhEO_{4.5}OCH_2COONa$	505	180
$C_9PhEO_6OCH_2COONa$	630	180
$C_9PhEO_8OCH_2COONa$	798	260

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

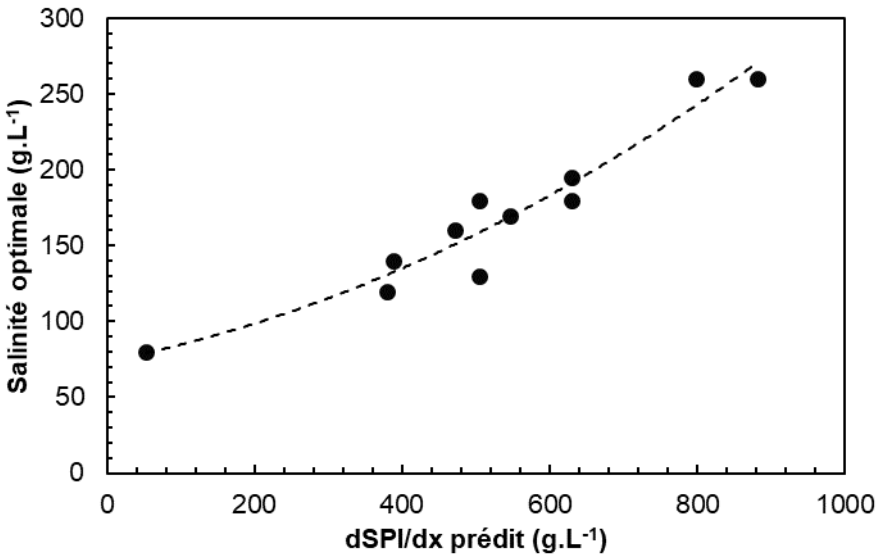


Figure III.27 : Evolution des valeurs de SPI-Slope des différents tensioactifs de type alkyl éther sulfonate et carboxylate avec leurs salinités optimales résultants de leurs mélanges avec du 2-butanol, de l'heptane et de l'eau salée à WOR 2 [252]

On peut également comparer cette caractérisation par SPI-Slope avec le HLB comme présenté en figure 28. L'évolution entre le HLB et la SPI-Slope est cohérente, mais tout comme la mesure de PIT-Slope, à condition de considérer des séries homogènes de tensioactifs. Du fait que le HLB minimise grandement l'influence des groupes d'oxyde d'éthylène et de propylène sur l'hydrophilie par rapport aux têtes ioniques, il n'est pas possible de discriminer l'hydrophilie de tensioactifs fortement différents et les valeurs de HLB et de SPI-Slope deviennent alors très incompatibles. En effet, d'après le calcul du HLB selon Davies, le *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ est plus hydrophile que le *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$ lui-même plus hydrophile que le $C_{12}E_8$, alors que la caractérisation par SPI-Slope indique que le *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$ est le plus hydrophile et le *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ le moins hydrophile. L'évolution de la SPI-Slope de séries homogènes de tensioactifs avec le HLB est néanmoins bien plus linéaire qu'avec la mesure de PIT-Slope du fait de la diminution conjointe de l'hydrophilie des tensioactifs avec l'augmentation de salinité.

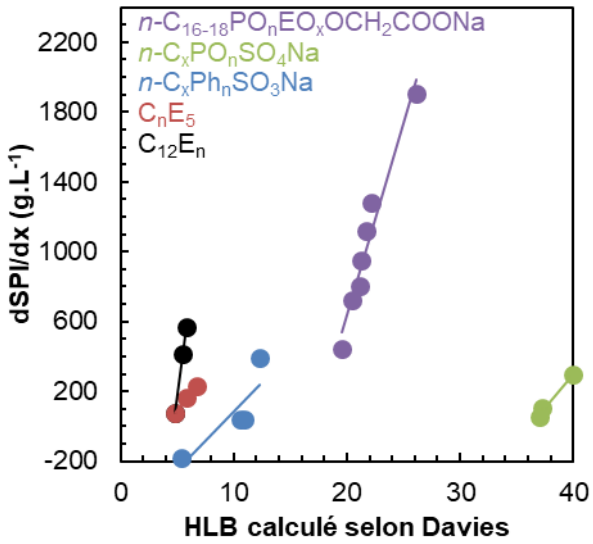


Figure III.28 : Différence entre le HLB et la SPI-Slope pour des tensioactifs de différents types

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Dans le cadre d'applications industrielles, les tensioactifs ne sont souvent pas utilisés seuls mais en mélange avec des solvants ou d'autres tensioactifs pour cumuler leurs avantages et réduire leurs effets indésirables. Dans l'optique de prédire la valeur de SPI-Slope des mélanges de tensioactifs pour l'EOR, il est nécessaire d'adapter à cette valeur un modèle de mélange identique à celui utilisé pour la PIT-Slope (Eq. 8). Les différents mélanges étudiés pour valider le modèle sont décrits dans le tableau 11 et la figure 29.

$$\left(\frac{dSPI}{dx}\right)_{mélange} = \sum\left(x_i.\left(\frac{dSPI}{dx}\right)_i\right) \qquad (III.8)$$

Tableau III.11 : Les différents mélanges de tensioactifs considérés pour évaluer le modèle prédictif de la SPI-Slope

Mélange de tensioactifs	dSPI/dx prédit	dSPI/dx exp
66,77% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 33,23% *i*-$C_{13}EO_{13}$	292	201
66,18% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_5OCH_2COONa$ + 33,82% *i*-$C_{10}EO_{10}$	538	546
66,15% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{10}OCH_2COONa$ + 33,85% *i*-$C_{13}EO_{13}$	868	836
64,78wt% SDS + 35,22wt% $C_{12}E_8$	360	337
66,20wt% n$C_{16\text{-}18}PO_3EO_{10}OCH_2COONa$ + 33,80wt% i$C_{13}EO_{13}$	1042	998
66,71wt% n$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$ + 33,29wt% i$C_{13}EO_{13}$	1367	1353

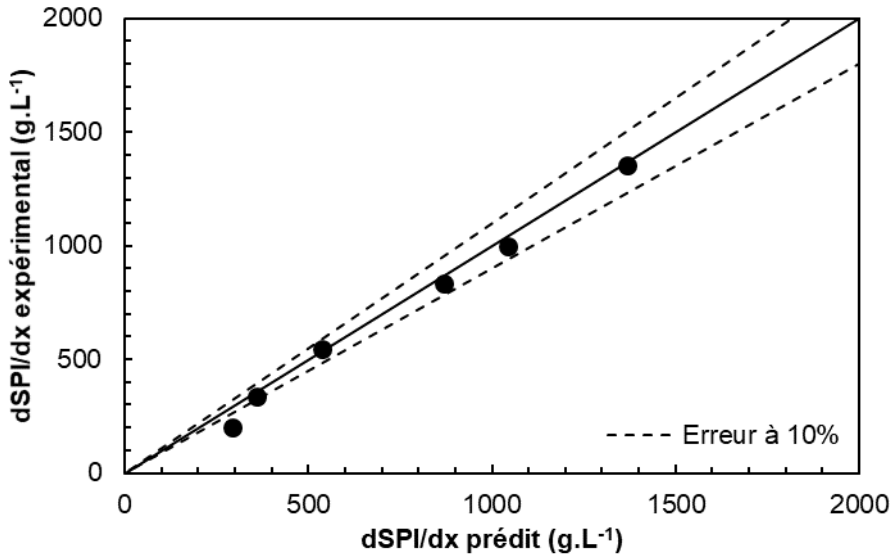


Figure III.29 : *Différence entre la valeur de SPI-Slope prédite et expérimentale pour les mélanges de tensioactifs considérés en fonction de la fraction molaire avec une erreur de 10% (tirets noirs)*

Comme indiqué par la figure 29, les SPI-Slopes de mélanges de tensioactifs anioniques et non ioniques peuvent être assez bien prédites par le modèle de mélange linéaire, ce qui permettrait par la suite de rapidement estimer l'hydrophilie de différents mélanges de tensioactifs pour des applications EOR. Sur ce point, la précédente figure 19 montrait que deux mélanges de tensioactifs de même PIT-Slope pouvait aboutir, avec la même huile pétrolière et à la même température, à des salinités optimales très différentes.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Cette forte différence de salinité est due en fait à des valeurs de SPI-Slope très différentes. Le système [*n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$] avec une salinité optimale de 92 $g.L^{-1}$ NaCl possède une valeur de SPI-Slope de 201 $g.L^{-1}$, tandis que le système [*n*-$C_{16-18}EO_5OCH_2COONa$ + *i*-$C_{13}EO_{10}$] avec une salinité optimale de 215 $g.L^{-1}$ NaCl possède une SPI-Slope bien supérieure estimée à 605 $g.L^{-1}$. La SPI-Slope du mélange [*n*-$C_{16-18}EO_5OCH_2COONa$ + *i*-$C_{13}EO_{10}$] étant bien plus importante que celle du [*n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$] implique une plus grande hydrophilie suivant l'influence du sel du premier mélange par rapport au second et donc une salinité optimale bien plus importante.

3.2.3. Applications de la SPI-Slope aux systèmes pétroliers

La SPI-Slope peut être utilisée en vue de caractériser le comportement des systèmes pétroliers vis-à-vis de l'influence de la salinité. Une étude précédente sur le système pétrolier [*n*$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + *i*$C_{10}EO_{10}$]/Brut GR/$NaCl_{aq}$ (figure II.22) avait explicité les variations de la SPI en fonction du pourcentage de co-tensioactif non-ionique. Cette variation de tensioactif non-ionique peut être également traduite comme une variation de SPI-Slope car pour chaque nouveau mélange de tensioactifs une valeur de SPI-Slope peut être calculée grâce au modèle de mélange linéaire explicité précédemment. D'après cette hypothèse, l'évolution de la salinité d'inversion en fonction de la SPI-Slope est linéaire comme indiqué par la figure 30 .

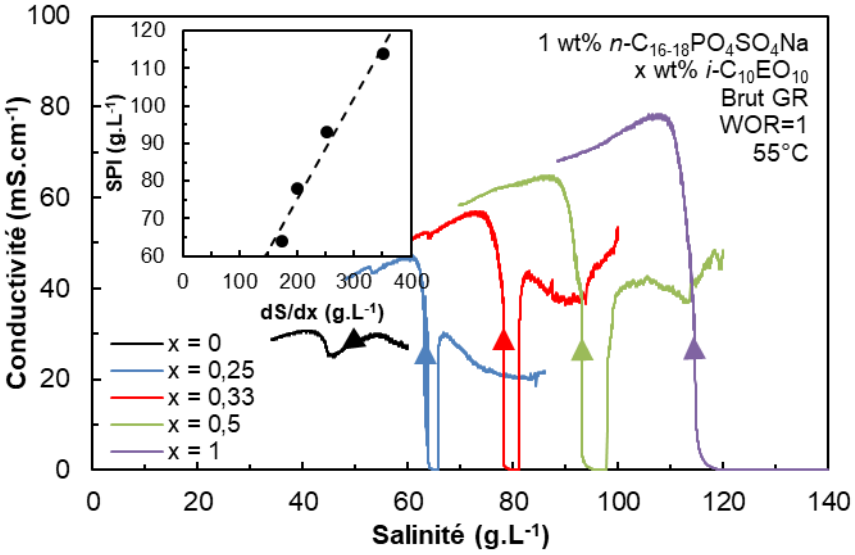


Figure III.30 : Influence de la variation de SPI-Slope due au changement de concentration en co-tensioactif non-ionique sur la SPI du système pétrolier [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{10}EO_{10}$]/Brut GR/$NaCl_{aq}$

Cette évolution linéaire est attendue dans le cas du système [*n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{10}EO_{10}$]/Brut GR/$NaCl_{aq}$ car la SPI évoluait déjà linéairement avec le pourcentage de co-tensioactif (figure II.22). Dans ce sens, la mesure de SPI-Slope devrait également permettre de discriminer les mélanges de tensioactifs les plus hydrophiles vis-à-vis de la salinité avec une huile pétrolière à une température fixée. Le tableau 12 et la figure 31 présentent les différents systèmes de tensioactifs utilisés avec l'huile GR, l'évolution de la salinité optimale de ces systèmes extrapolée à partir de corrélations expérimentales à 50°C ainsi que leurs valeurs de SPI-Slope (figure II.13).

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Tableau III.12 : Les différents systèmes de tensioactifs utilisés avec l'huile GR pour la comparaison de la SPI-Slope avec la salinité optimale extrapolée à 50°C à partir de corrélations expérimentales

Système de tensioactifs	M_{eq} (g.mol^{-1})	dSPI/dx (g.L^{-1})	S* à 50°C (g.L^{-1})
1 wt% *n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + 0,5 wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	640	294	98,4
1 wt% *n*-$C_{16-18}PO_2SO_4Na$ + 0,5 wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	544	295	119,7
1 wt% CESPA P900 + 0,5 wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	568	86,3	10,8
0,88 wt% *n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + 0,62 wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	654	356	115,8
0,49 wt% *n*-$C_{16-18}PO_2SO_4Na$ + 1,01 wt% *i*-$C_{17}EO_{12}$	646	345	108,2
0,30 wt% SDS + 1,20 wt% $C_{12}E_7$	433	380	122,6
1 wt% *n*-$C_{16-18}EO_5COONa$ + 0,5 wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	602	759	286,5

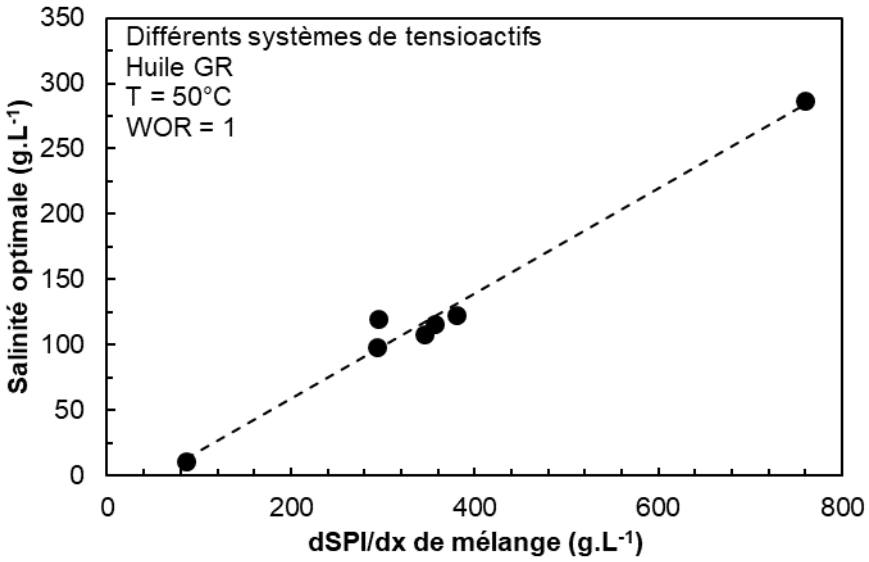


Figure III.31 : Evolution de la SPI-Slope avec la salinité optimale extrapolée à 50°C pour les différents systèmes de tensioactifs utilisés avec l'huile GR

L'évolution de la salinité optimale avec la SPI-Slope de mélange est linéaire pour différents systèmes de tensioactifs avec la même huile GR à 50°C. Cette évolution indique qu'il est possible de prédire la salinité optimale ou a minima de connaitre l'influence du système de tensioactifs sur cette valeur de salinité optimale. En effet, des systèmes de tensioactifs ayant des SPI-Slopes plus grandes induiront une hydrophilie plus importante selon la salinité, et donc des valeurs de salinité optimale bien plus élevées pour une huile donnée et à une température fixée.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

3.3. Mapping 2D de l'hydrophilie des tensioactifs

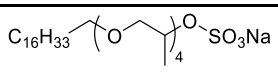
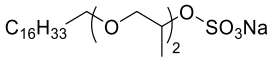
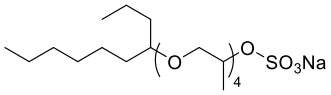
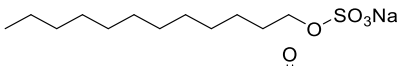
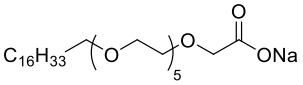
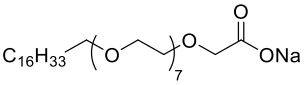
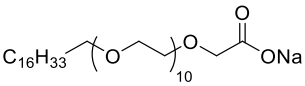
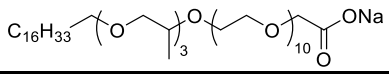
3.3.1. Construction du mapping

Les études précédentes ont permis de construire deux échelles de classification des tensioactifs suivant leurs hydrophilies relatives à la température et à la salinité. Dans le cas d'une augmentation de la température, la modification d'hydrophilie intervient suite à une destruction des liaisons hydrogènes pour les non-ioniques et à une augmentation de l'activité de l'eau pour les tensioactifs ioniques. Pour l'augmentation de la salinité, cette modification est due à un écrantage des charges pour les tensioactifs ioniques et à une diminution de l'activité de l'eau pour les tensioactifs non-ioniques [256]. Les effets sont donc différents car une élévation de température diminue l'hydrophilie des tensioactifs non-ioniques mais augmente celle des ioniques, alors qu'une élévation de salinité diminue l'hydrophilie des tensioactifs ioniques et non-ioniques.

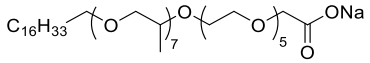
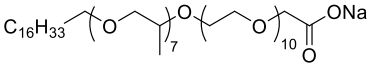
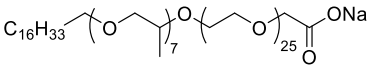
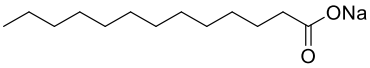
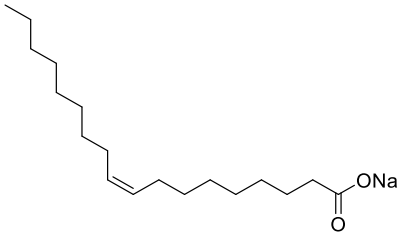
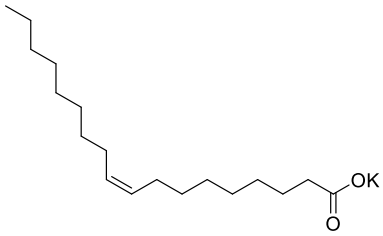
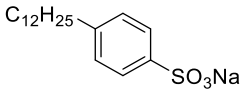
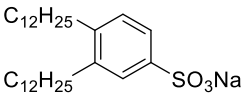
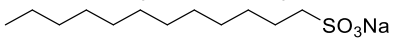
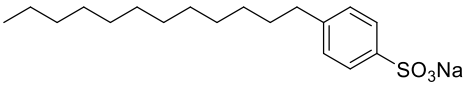
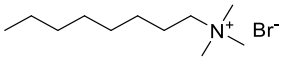
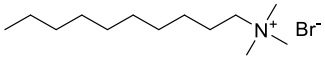
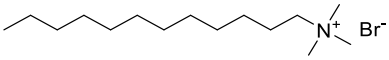
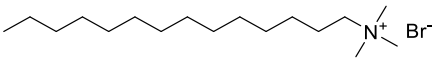
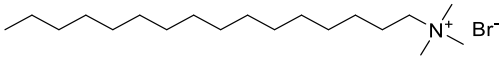
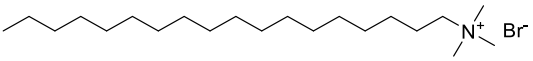
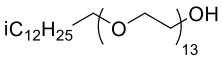
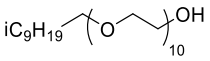
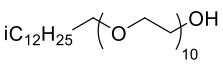
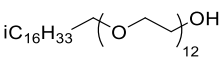
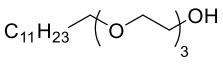
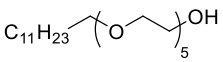
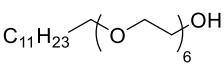
L'impact de la salinité et de la température sur les tensioactifs sont donc indépendants mais tous les deux très importants dans le cadre EOR car ce sont les principales variables de formulation mises en jeu. Dans cette optique, avoir une représentation permettant rapidement de rendre compte de l'hydrophilie d'un tensioactif suivant ces deux paramètres est un avantage certain pour la formulation de systèmes SOW aboutissant à la formulation optimale. Du fait que le système de référence utilisé est le même pour les deux échelles, il est alors possible de représenter les tensioactifs sur un plan défini par deux axes représentant les deux échelles de PIT-Slope et SPI-Slope avec comme origine le point représentant le tensioactif de référence $C_{10}E_4$.

Une telle représentation permet de rendre compte si le tensioactif possède une hydrophilie plus marquée suivant la salinité ou la température de par sa position sur ce plan d'hydrophilie. Le tableau 13 suivant ainsi que la figure 32 présentent les différents tensioactifs placés sur cette représentation avec leurs valeurs de PIT-Slope et de SPI-Slope, ainsi que le mapping en lui-même.

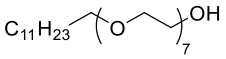
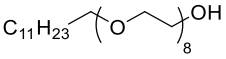
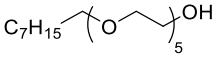
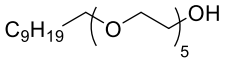
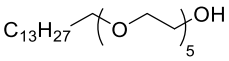
Tableau III.13 : Valeurs de SPI-Slope (dSPI/dx) et de PIT-Slope (dPIT/dx) des tensioactifs EOR étudiés

Tensioactif testé	Structure	dSPI/dx ($g.L^{-1}$)	dPIT/dx (°C)
n$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$		55	210
n$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$		104	274
i$C_3C_7PO_4SO_4Na$		45	300
SDS		298	499 [224]
n$C_{16\text{-}18}EO_5OCH_2COONa$		719	427
n$C_{16\text{-}18}EO_7OCH_2COONa$		947	475
n$C_{16\text{-}18}EO_{10}OCH_2COONa$		1281	497
n$C_{16\text{-}18}PO_3EO_{10}OCH_2COONa$		1120	374

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

n$C_{16\text{-}18}PO_7EO_5OCH_2COONa$		444	301
n$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{10}OCH_2COONa$		805	327
n$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$		1903	509
$C_{12}COONa$		387	409
$C_{17:1}COONa$		156	253 [224]
$C_{17:1}COOK$		212	347 [224]
CEPSA P-550		40	409
CEPSA P-900		-184	240
$nC_{12}SO_3Na$		390	516 [224]
$nC_{12}PhSO_3Na$		38,5	409 [224]
n-C_8NMe_3Br		585	54 [224]
n-$C_{10}NMe_3Br$		889	338 [224]
n-$C_{12}NMe_3Br$		725	486 [224]
n-$C_{14}NMe_3Br$		624	453 [224]
n-$C_{16}NMe_3Br$		521	426 [224]
n-$C_{18}NMe_3Br$		465	397
$iC_{13}EO_{13}$		918	168
$iC_{10}EO_{10}$		652	139
i-$C_{13}EO_{10}$		563	118
$iC_{17}EO_{12}$		539	122
$C_{12}E_3$		-207	-27 [224]
$C_{12}E_5$		77	6,8 [224]
$C_{12}E_6$		240	33 [224]

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

$C_{12}E_7$		415	63 [224]
$C_{12}E_8$		570	98 [224]
C_8E_5		232	34 [224]
$C_{10}E_5$		162	22 [224]
$C_{14}E_5$		26,7	1,6 [224]

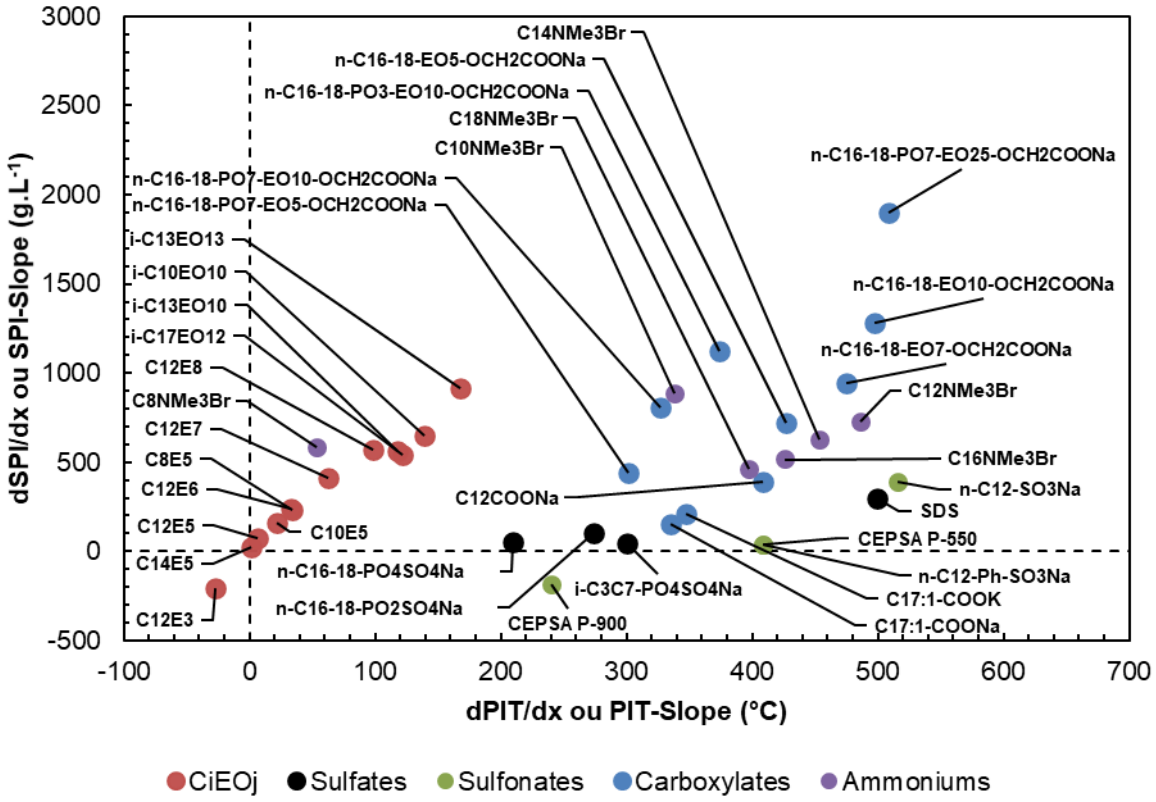


Figure III.32 : Mapping 2D représentant l'hydrophilie globale des tensioactifs suivant l'influence de la température (PIT-Slope) et de la salinité (SPI-Slope)

A partir de cette représentation, il est assez facile de savoir si l'hydrophilie du tensioactif est plus impactée par la température ou par la salinité. Par exemple le SDS et le tensioactif *n*-$C_{16\text{-}18}EO_{10}OCH_2COONa$ possèdent la même valeur de PIT-Slope, et ont donc ainsi la même hydrophilie vis-à-vis de la température. Mais ils différent sérieusement en terme de SPI-Slope où le *n*-$C_{16\text{-}18}EO_{10}OCH_2COONa$ est bien plus hydrophile que le SDS vis-à-vis de la salinité. Il en résulte que la température possède le même effet sur l'hydrophilie du *n*-$C_{16\text{-}18}EO_{10}OCH_2COONa$ et du SDS mais une augmentation de salinité diminuera l'hydrophilie du SDS bien plus rapidement que pour le *n*-$C_{16\text{-}18}EO_{10}OCH_2COONa$. En effet, la présence de groupement d'oxyde d'éthylène dans la structure du carboxylate le rend bien plus tolérant au sel que le seul groupement sulfate du SDS. Cette remarque est également valable pour d'autres paires de tensioactifs ayant une même PIT-slope tels que le *n*-$C_{12}SO_3Na$ avec le *n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$ ou à l'inverse avec la même SPI-slope en considérant le *i*-$C_{13}EO_{13}$ et le *n*-$C_{16\text{-}18}EO_7OCH_2COONa$.

© 2020 Tous droits réservés.

Dans ce dernier cas, la différence de PIT-Slope est due à la présence de la tête ionique carboxylate très peu thermosensible. Les deux échelles sont donc indépendantes mais apportent des informations complémentaires concernant l'influence de la température et de la salinité sur l'hydrophilie des tensioactifs.

3.3.2. Effet de la structure du tensioactif sur l'hydrophilie

Ce mapping est également intéressant pour caractériser l'apport des fonctions chimiques sur l'hydrophilie. L'augmentation du nombre de carbones diminue de manière sensiblement équivalente l'hydrophilie suivant la température et la salinité (série des C_iE_5) tandis que l'augmentation du nombre de groupes d'oxyde d'éthylène engendre une augmentation plus importante de l'hydrophilie suivant la salinité par rapport à la température (série des carboxylates *n*-$C_{16\text{-}18}$-EO_x-OCH_2COONa). L'augmentation du nombre de groupes d'oxyde de propylène engendre, quant à elle, une diminution plus importante de l'hydrophilie suivant la température par rapport à la salinité (série des *n*-$C_{16\text{-}18}PO_xEO_{10}OCH_2COONa$). Dans le cas des C_iE_j purs testés, leurs positions sur le mapping sont parfaitement alignées, indiquant que la valeur SPI-Slope dépend fortement de la valeur de PIT-Slope. Cette hypothèse est vérifiée par la théorie au travers du concept du HLD comme définie ci-dessous. Cette relation fait intervenir le PACN qui est l'unique mesure indépendante et absolue de l'hydrophilie d'un tensioactif. La PIT-Slope et la SPI-Slope restent, quant à elles, des mesures relatives à un système de référence et qui prennent en compte et la dépendance de l'hydrophilie à la température et à la salinité.

$$On\ a\ d'après\ l'équation\ 2 : \frac{dPIT}{dx} \xrightarrow[\tau_2 \to \tau_1]{} \frac{PACN_1 - PACN_2}{\tau_1}$$

$$On\ a\ d'après\ l'équation\ 6 : \frac{dSPI}{dx} \xrightarrow[\delta_2 \to \delta_1]{} \frac{PACN_1 - PACN_2}{\delta_1}$$

$$D'où\ PACN_1 - PACN_2 = \tau_1 \frac{dPIT}{dx} = \delta_1 \frac{dSPI}{dx}\ et\ donc\ \frac{dSPI}{dx} = \frac{\tau_1}{\delta_1}\frac{dPIT}{dx}\ pour\ les\ C_iE_j\ purs\ \ (III.9)$$

Théoriquement, le calcul de cette valeur est de 9 $g.L^{-1}.°C^{-1}$ ou de 0,9 $wt\%.°C^{-1}$ (avec δ_1 = 0,04 $L.g^{-1}$ ou 0,4 $wt\%^{-1}$ [90] et τ_1 = 0,36 $°C^{-1}$ [195]) alors qu'il est de 5,5 $g.L^{-1}.°C^{-1}$ et de 0,5 $wt\%.°C^{-1}$ expérimentalement, indiquant une certaine déviation à l'idéalité même pour les tensioactifs purs. Dans le cas des tensioactifs polyéthoxylés commerciaux tels que le *i*-$C_{13}EO_{13}$, le *i*-$C_{10}EO_{10}$ ou le *i*-$C_{17}EO_{12}$, la déviation par rapport à la théorie est encore plus importante du fait de la ramification imprécise de la chaine lipophile et de la polydispersité du nombre d'oxyde d'éthylène.

Il existe pourtant quelques exceptions, notamment pour la série des *n*-C_nNMe_3Br qui présente une évolution non-linéaire avec l'augmentation du nombre de carbones. Cette évolution est due au fait que pour des longueurs de chaine trop basse, typiquement en dessous de 12 carbones, le tensioactif se comporte comme un hydrotrope en se situant préférentiellement au sein de la solution aqueuse et non au niveau du film interfacial. L'évolution linéaire de la position des tensioactifs sur le mapping s'observe à partir d'une longueur de chaine de 10 carbones pour la SPI-Slope et de 12 carbones pour la PIT-Slope [224]. Cet écart de longueur de chaine indique que l'augmentation de salinité provoque une migration plus importante de ce type de tensioactif vers l'interface par écrantage de la tête ionique ammonium contrairement la température qui induit une migration plus lente par déshydratation.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La position déterminée sur le mapping est également une mesure quantitative expérimentale de l'hydrophilie du tensioactif bien plus précise que les anciennes échelles de classement théoriques et qui peut être appliquée à la caractérisation de nouveaux tensioactifs ou au contrôle qualité des tensioactifs par rapport à des standards. Sur ce dernier point, la détermination expérimentale de la position des tensioactifs sur le mapping est précise comme en témoigne le dodecyl-benzène sulfonate de sodium pur et son homologue commercial de structure quasiment similaire, le CEPSA P-550, qui sont positionnés exactement sur le même point.

Le fait qu'il est possible de prédire, par contribution de groupes, les paramètres de PIT-Slope et de SPI-Slope de tensioactifs en fonction de leurs structures chimiques permet d'étudier l'impact du changement de structure chimique sur la position du tensioactif au sein du mapping. En effet, il est possible de générer des structures virtuelles de tensioactifs, de les placer sur le mapping par prédiction des valeurs de SPI-Slope et de PIT-Slope, et de visualiser les changements de position de ces tensioactifs induits par les changements de structure. Notons que pour être représentatif, le tensioactif doit avoir au minimum 12 carbones afin de limiter la déviation à la linéarité engendrée par les phénomènes de partage. La figure 33 présente l'influence de l'addition de carbones dans la chaine lipophile ainsi que de groupes d'oxyde de propylène sur la position des tensioactifs hybrides carboxylates. La figure 34 présente, quant à elle, l'influence du changement de tête ioniques sur la position des tensioactifs hybrides ioniques. Les structures des tensioactifs virtuels ainsi que leurs valeurs de PIT-Slope et SPI-Slope sont disponible en Annexe 19.

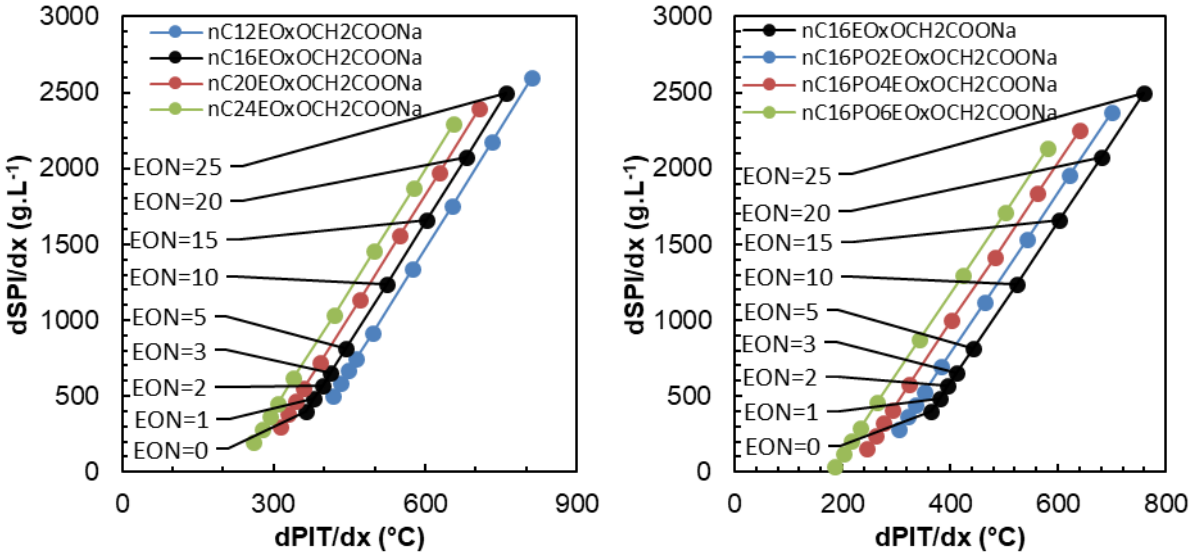


Figure III.33 : Influence du changement du nombre de carbones dans la chaine lipophile et de groupes d'oxyde de propylène sur la position des tensioactifs hybrides carboxylates

© 2020 Tous droits réservés.

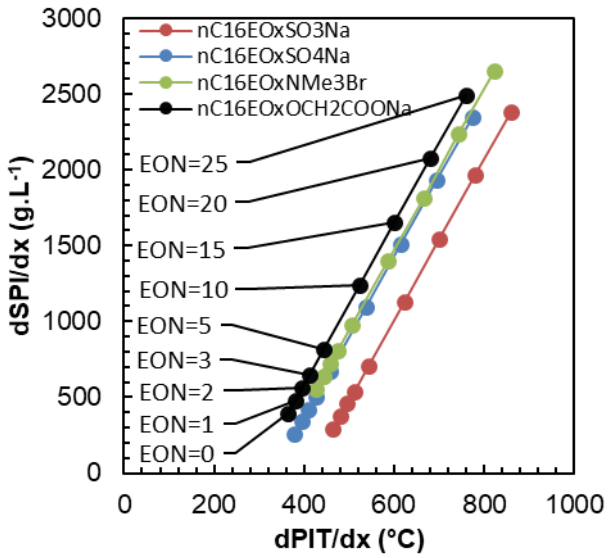


Figure III.34 : Influence du changement de têtes ioniques sur la position des tensioactifs hybrides ioniques

La figure 33 montre que l'augmentation du nombre de carbones et de groupes d'oxyde de propylène dans la structure des tensioactifs hybrides carboxylates induit une diminution de l'hydrophilie conformément à leurs contributions lipophiles sur les valeurs de PIT-Slope et de SPI-Slope. La diminution d'hydrophilie suivant la salinité est bien plus importante que suivant la température dans le cas de l'addition d'un groupe d'oxyde de propylène avec une baisse d'hydrophilie globale de 2 $g.L^{-1}°C^{-1}$ et à l'inverse d'un carbone dans la chaine lipophile avec une diminution de 0,5 $g.L^{-1}°C^{-1}$. L'ajout d'un groupe d'oxyde d'éthylène a, quant à lui, une action hydrophile avec une augmentation très importante suivant la salinité de 5,3 $g.L^{-1}°C^{-1}$. Dans le cas des tensioactifs hybrides anioniques, la figure 34 indique que le changement d'une tête méthyl éther carboxylate à sulfate induit une diminution de l'hydrophilie suivant la salinité et une augmentation de celle-ci suivant la température avec une variation de -10,2 $g.L^{-1}°C^{-1}$. Le passage d'une tête sulfate à sulfonate entraine une légère augmentation de l'hydrophilie par rapport à la salinité et une forte augmentation de celle-ci vis-à-vis de la température avec une hausse globale de 0,4 $g.L^{-1}°C^{-1}$. Et le retour d'une tête méthyl éther carboxylate à la place de la tête sulfonate induit une petite augmentation de l'hydrophilie suivant la salinité et une forte baisse de l'hydrophilie vis-à-vis de la température avec une variation de -1,1 $g.L^{-1}°C^{-1}$. Enfin, le changement d'une tête anionique à cationique de type bromure d'ammonium induit une forte augmentation d'hydrophilie vis-à-vis de la salinité pour une plus faible variation en température avec -7,5 $g.L^{-1}°C^{-1}$ pour le remplacement de la tête sulfonate, 6,2 $g.L^{-1}°C^{-1}$ pour la tête sulfate et 2,6 $g.L^{-1}°C^{-1}$ pour la tête méthyl éther carboxylate. Cette prédiction de la position de nouveaux tensioactifs sur le mapping trouve un intérêt dans le design de nouvelles molécules amphiphiles pour des applications ciblées.

3.3.3. Liaison avec les propriétés fonctionnelles des tensioactifs

Bien que le HLB ne permette pas une mesure quantitative de l'hydrophilie des tensioactifs, cette échelle possède l'avantage de fournir une classification des tensioactifs qui est en liaison avec leurs propriétés fonctionnelles [132,133,135]. En effet, pour une valeur de HLB comprise entre 3,5 et 6 le tensioactif est considéré comme un bon émulsifiant E/H. De la même façon un tensioactif ayant un HLB compris entre 7 et 9 est un bon agent mouillant, entre 8 et 18 pour un bon émulsifiant H/E, entre 13 et 15 pour un détergent et entre 15 et 18 pour un tensioactif solubilisant.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Comme évoqué précédemment, les valeurs de HLB semblent évoluer dans le même sens que pour les valeurs de PIT-Slope et de SPI-Slope dans le cas des tensioactifs non-ioniques, mais le nombre assez restreint de tensioactifs non-ioniques testés ne permet pas de statuer sur cette hypothèse. Guo *et al.* ont calculé des valeurs de HLB en optimisant la méthode de Davies et les ont comparé aux valeurs de HLB expérimentales de 224 tensioactifs non-ioniques [257].

Les valeurs de HLB expérimentales des tensioactifs non-ioniques ont été reprises de cette étude et mises en relation avec leurs valeurs de PIT-Slope et de SPI-Slope prédites comme indiqué par la figure 35. Les données de prédictions ainsi que les structures des tensioactifs non-ioniques considérés sont disponibles en Annexe 20.

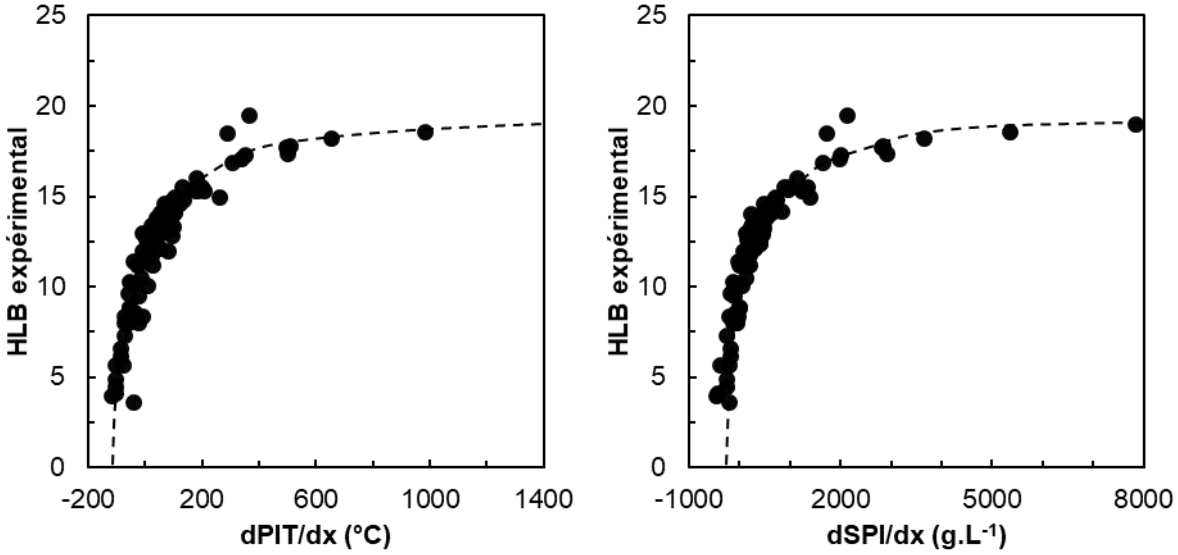


Figure III.35 : Evolution du HLB expérimental avec la PIT-Slope prédite (gauche) et la SPI-Slope prédite (droite) pour les tensioactifs non-ioniques alkyl éthoxylés et alkyl phényl éthoxylés

Comme indiqué par cette figure, on remarque que les valeurs de PIT-Slope et de SPI-Slope prédites souffrent d'une forte déviation par rapport au HLB expérimental pour les hautes valeurs de PIT-Slope et de SPI-Slope. Cette déviation est due à la non-conformité du modèle linéaire de prédiction avec l'hydrophilie réelle des tensioactifs. En effet, le modèle prédictif par contribution de groupes est adapté sur une gamme de valeur de PIT-Slope et de SPI-Slope raisonnable. Pour les composés les plus hydrophiles, typiquement avec des valeurs de PIT-Slope supérieures à 400°C ou des SPI-Slope supérieures à 2000 $g.L^{-1}$ NaCl, le modèle n'est plus adapté car il prévoit une augmentation constante de l'hydrophilie avec le nombre de groupes d'oxyde d'éthylène ajoutés. Cette évolution se conçoit constante pour des tensioactifs pourvus de faible nombre de groupes d'oxyde d'éthylène pour lesquels l'ajout d'un nouveau groupe augmente fortement l'hydrophilie. Cette évolution devient en revanche fortement atténuée pour les tensioactifs ayant déjà un caractère hydrophile marqué, et pour lesquels l'ajout d'un groupe d'oxyde d'éthylène ne réhausse plus tellement l'hydrophilie. En d'autres termes, le gain d'hydrophilie important provoqué par l'ajout d'un groupement d'oxyde d'éthylène sur le $C_{12}EO_2$ n'est pas le même que celui provoqué par ce même ajout sur le $C_{12}EO_{40}$ qui sera, quant à lui, bien plus limité.

Néanmoins, pour des valeurs de PIT-Slope et de SPI-Slope pas trop élevées, il est possible d'avoir une assez bonne prédiction pour positionner ces différents tensioactifs non-ioniques sur le mapping à l'aide de la prédiction par contribution de groupes comme montré par la figure 36.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Cette figure inclut également des points expérimentaux correspondant aux CiEj purs étudiés précédemment avec des valeurs calculées de HLB selon les méthodes de Griffin et Davies disponibles dans le tableau 14. La position globale de ces tensioactifs parait cohérente avec les valeurs de HLB au sens où les tensioactifs ayant les valeurs de PIT-Slope et de SPI-Slope les plus élevées ont également les valeurs de HLB les plus importantes et inversement. Cependant, le HLB calculé selon la méthode de Davies n'est pas représentatif des plages de HLB dans lesquels devraient se situer ces tensioactifs. Sur ce point, la détermination du HLB selon la méthode de Griffin semble bien plus appropriée à ce type de tensioactif comme l'illustre les valeurs expérimentales des C_iE_j du tableau 14. Cette représentation indique que la correspondance entre le classement par le HLB et les propriétés fonctionnelles des tensioactifs peut être reprise pour être appliquée aux caractérisations par PIT-Slope et par SPI-Slope qui se revendiquent plus précises et en meilleure adéquation avec le tensioactif dans son environnement. Cette correspondance applicable aux tensioactifs non-ioniques éthoxylés est reprise par le tableau 15.

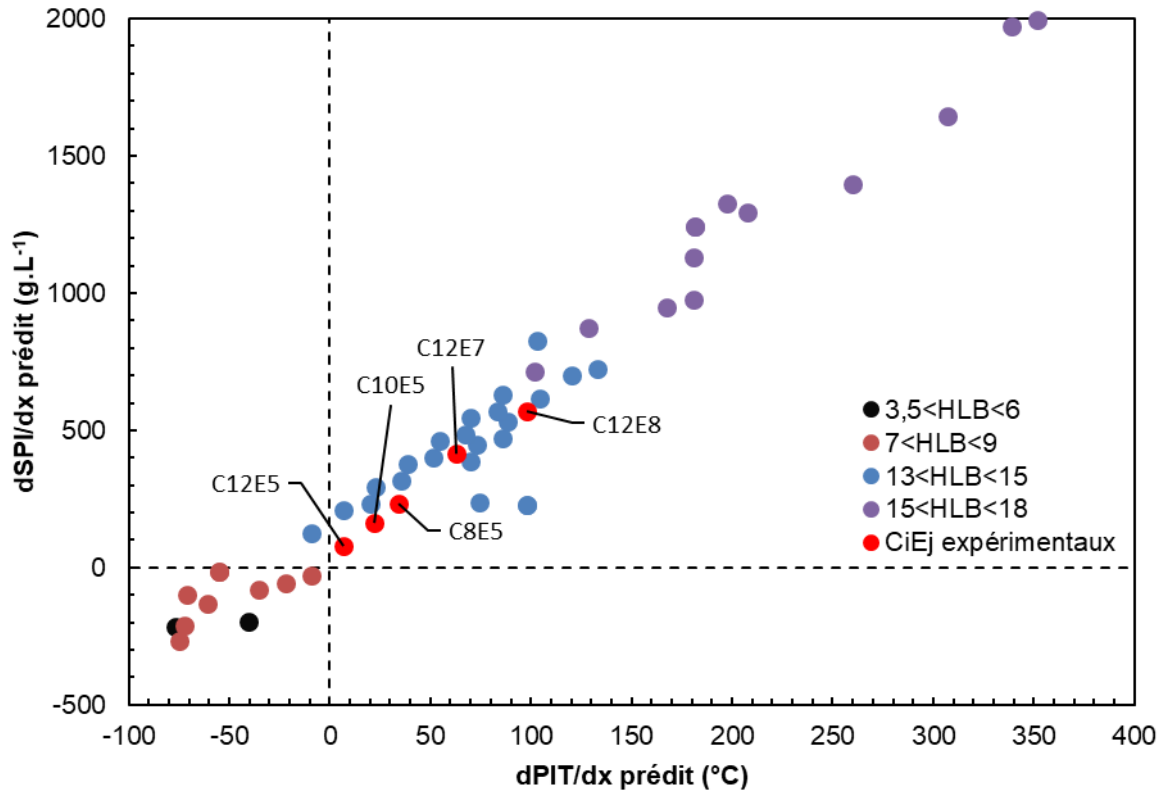


Figure III.36 : Positions prédites sur le mapping des tensioactifs non-ioniques alkyl éthoxylés et alkyl phényl éthoxylés avec une mise en relation de leurs valeurs de HLB expérimentales

Tableau III.14 : Valeurs de PIT-Slope, de SPI-Slope et de HLB prédites selon Davies et Griffin pour différents tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés

Tensioactif	dPIT/dx (°C)	dSPI/dx (g.L^{-1})	HLB Griffin	HLB Davies
$C_{12}E_8$	98	570	13,1	5,8
$C_{12}E_7$	63	415	12,5	5,5
$C_{12}E_5$	6,8	77,1	10,8	4,9
$C_{10}E_5$	22	162	11,6	5,8
C_8E_5	34	232	12,6	6,8

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau III.15 : Propriétés fonctionnelles des tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés suivant leurs valeurs de PIT-Slope et de SPI-Slope

Plage de HLB	Plage de PIT-Slope (°C)	Plage de SPI-Slope ($g.L^{-1}$)	Applications
3,5 – 6	-90 à -60	-400 à -100	Emulsifiant E/H
7 – 9	-60 à 0	-100 à 100	Agent mouillant
8 – 18	-40 à 400	0 à 2000	Emulsifiant H/E
13 – 15	0 à 140	100 à 900	Détergent
15 – 18	140 à 400	900 à 2000	Solubilisant

Si la correspondance entre les propriétés fonctionnelles et la position sur le mapping fonctionnent dans le cas des tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés, cette association est bien plus complexe pour les tensioactifs ioniques. En effet, les valeurs de HLB des tensioactifs ioniques ne sont pas cohérentes avec les mesures de PIT-Slope et de SPI-Slope réalisées comme indiqué par les figures 13 et 27. Il en résulte que la position des tensioactifs ioniques sur le mapping n'adopte pas une évolution cohérente avec leurs valeurs de HLB. Dans l'optique de corréler ces valeurs de HLB avec la position des tensioactifs sur le mapping, il est nécessaire de considérer les tensioactifs ioniques de même nature et surtout de tête ionique similaire car c'est elles qui amènent la contribution la plus importante à la valeur du HLB. Une telle correspondance ne peut donc pas être réalisée pour discriminer des tensioactifs ioniques de différentes natures suivant leurs propriétés fonctionnelles, ce qui limitent en partie son intérêt pratique. De façon générale, cette correspondance entre les propriétés fonctionnelles et les valeurs de PIT-Slope et de SPI-Slope est aussi discutable dans le sens où la classification suivant l'échelle du HLB, établie dans les années 50, n'est plus tellement en adéquation avec les tensioactifs actuels.

Conclusion

La caractérisation de l'hydrophilie des tensioactifs utilisés pour l'EOR suivant l'influence de la température a été réalisée par la méthode de la PIT-Slope [195,223,224]. Cette méthode permet une classification des différents tensioactifs ioniques et non-ioniques suivant l'influence plus ou moins grande que possède la température sur leurs hydrophilies par rapport à celle du $C_{10}E_4$. La mesure de PIT-Slope est également un descripteur important du système de tensioactifs et peut indiquer les variations de température nécessaire pour atteindre la formulation optimale à salinité fixée pour des systèmes SOW pétroliers complexes.

Pourtant, son utilisation reste limitée car elle ne décrit pas l'influence de la salinité qui reste la principale variable d'ajustement de l'affinité du système de tensioactifs dans le cadre EOR. Dans l'optique de décrire l'influence de cette variable, une nouvelle méthode de caractérisation analogue à la PIT-Slope, mais présentant une variation continue de salinité à la place de la température, a été mise en place. Cette nouvelle caractérisation, nommée SPI-Slope, permet de classer n'importe quel type de tensioactif suivant l'influence que la salinité possède sur son hydrophilie par rapport à celle du $C_{10}E_4$. Ainsi, des tensioactifs avec des valeurs de SPI-Slope positives ont besoin d'une salinité plus élevée que celle du $C_{10}E_4$ pour changer leur affinité, inverser l'émulsion de référence et atteindre la formulation optimale.

De la même façon que pour la PIT-Slope, la SPI-Slope permet de caractériser l'influence des différents groupements chimiques des tensioactifs sur cette hydrophilie relative à la salinité, avec des valeurs qui évoluent linéairement suivant le nombre de groupes d'oxyde d'éthylène, de propylène ou de carbones dans la chaine lipophile.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Cette influence linéaire, due à une action de la salinité similaire vis-à-vis des tensioactifs ioniques comme non-ioniques, a permis de construire une contribution de groupes permettant de prédire la valeur de SPI-Slope d'un tensioactif à partir de sa structure. Cette contribution est en adéquation avec les précédentes études disponibles dans la littérature et permet le design de nouveaux tensioactifs pour des applications EOR ciblées. Sur ce dernier point, la SPI-Slope se révèle être un descripteur de choix pour indiquer les variations de salinité optimale lors du changement du mélange de tensioactifs car une augmentation de SPI-Slope induit a fortiori une augmentation de la salinité optimale et inversement.

Enfin, l'utilisation conjointe de ce nouveau paramètre avec celui de la PIT-Slope a permis de construire le premier mapping 2D caractérisant l'influence que possède la température et la salinité sur l'hydrophilie des tensioactifs. Grace à cette nouvelle représentation, il devient assez facile de savoir, à partir de la position du tensioactif sur le mapping, si son hydrophilie est plus facilement influencée par la température ou la salinité. Ce mapping est donc un outil fortement intéressant pour le design de nouveaux tensioactifs présentant une hydrophilie relative plus ou moins élevée suivant la variable de formulation (température ou la salinité) en fonction de l'application choisie, au même titre qu'effectuer des contrôles qualités sur des tensioactifs industriels en vue de discriminer clairement leurs hydrophilies ou de les comparer avec des standards purs.

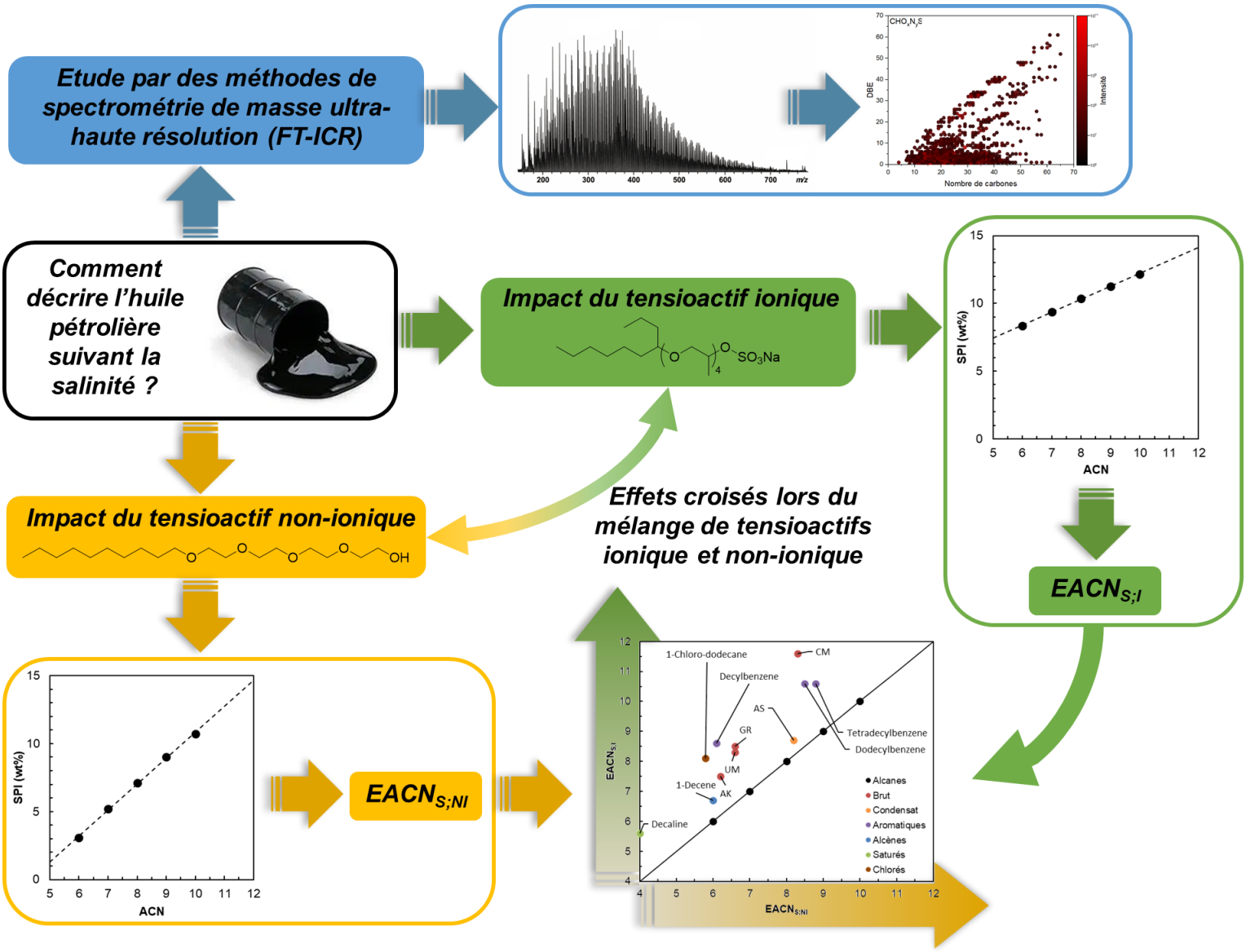
© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Chapitre IV

Caractérisation des huiles pétrolières et des tensioactifs endogènes



© 2020 Tous droits réservés.

Introduction

Dans ce chapitre, l'inversion de phase dynamique est mise à profit pour caractériser les huiles pétrolières et leurs tensioactifs endogènes. Comme montré dans les chapitres précédents, l'inversion de phase permet de déterminer rapidement les conditions d'obtention de la formulation optimale dans le cas des systèmes modèles et pétroliers. Elle permet aussi une description précise de l'hydrophilie des tensioactifs synthétiques utilisés pour l'EOR. La pertinence de cette méthode pour la caractérisation des huiles pétrolières et de leurs tensioactifs endogènes est donc évaluée dans ce chapitre. Dans un premier temps, la détermination des EACN des huiles a été réalisée par inversion de phase dynamique. Dans un second temps, la méthode de la PIT-Slope décrite au chapitre précédant a été adaptée pour la caractérisation de l'hydrophilie des tensioactifs endogènes du brut (acides naphténiques et asphaltènes). D'un point de vue analytique, la RMN et l'analyse élémentaire ont été utilisées pour discuter les différences de structure des asphaltènes séparés. Nous avons également proposé une méthode d'extraction du « matériau interfacial » des bruts *via* la formation de systèmes de type Winsor III et nous l'avons comparé au matériau extrait par la méthode dite de la « Wet-Silica ». Finalement, une part importante de ce chapitre est consacrée à la spectrométrie de masse haute résolution et à ses apports à la caractérisation des huiles pétrolières.

4.1. Application du concept de l'EACN aux huiles pétrolières

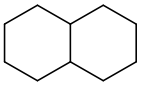
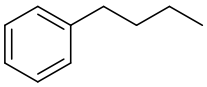
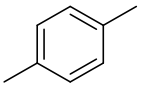
4.1.1. Détermination de l'EACN par PIT avec le tensioactif non-ionique $C_{10}E_4$

Pour décrire une huile pétrolière, des mesures de densité, de viscosité ou de fraction SARA (tableau I.3) sont classiquement effectuées mais elles ne permettent pas de rendre compte des propriétés d'interface. Celles-ci peuvent être évaluées à travers de l'EACN. L'EACN (Equivalent Alkane Carbon Number) d'une huile représente le nombre de carbones de l'alcane linéaire qui présente un minimum de tension interfaciale (formulation optimale) dans les mêmes conditions que l'huile d'intérêt pour un système de tensioactifs donné. Son utilisation dans le domaine pétrolier semble d'autant plus naturelle que l'EACN a été initialement introduit pour mimer les huiles pétrolières par des mélanges de *n*-alcanes [38].

L'EACN d'un alcane linéaire est par définition son nombre de carbones. Dans le cas des huiles non linéaires (cycliques, ramifiées, aromatiques), l'EACN dépend de la structure moléculaire. Globalement, l'EACN augmente avec le nombre de carbones, diminue avec la cyclisation et la présence de doubles liaisons, et diminue fortement avec l'aromaticité. Pour les huiles fortement aromatiques avec un faible nombre de carbone, on détermine même des EACN négatifs comme par exemple pour le para-xylène (tableau 1). Un EACN négatif signifie que l'huile considérée n'est descriptible par aucun alcane linéaire équivalent, c'est-à-dire qu'on ne pourra pas retrouver la formulation optimale de cette huile avec un alcane linéaire pour le même système de tensioactifs utilisé. L'EACN est l'un des paramètres de l'équation du HLD [90], d'où son intérêt pour les applications EOR. Il est également possible de prédire l'EACN d'une huile pure au travers de méthodes de modélisation moléculaire telle que COSMO-RS [258], ou plus récemment par des algorithmes d'apprentissage automatiques [259].

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau IV.1 : Valeurs d'EACN pour différentes huiles non linéaires

Huile	Structure	EACN	Référence
décaline		5,3	[258]
butylbenzène		0,4	[258]
p-xylène		-2,3	[258]

En pratique, l'EACN d'une huile peut être déterminé en traçant son diagramme « de Fish » avec un tensioactif non-ionique défini. La valeur de température optimale T* est en effet corrélée linéairement avec l'EACN, ce qui permet, à travers un étalonnage avec les *n*-alcanes, d'obtenir l'EACN de n'importe quelle huile connaissant son T* avec le même tensioactif [168].

Dans les chapitres précédents, nous avons montré la très bonne concordance entre les conditions optimales déterminées en statique et en dynamique. Il apparait donc possible de déterminer l'EACN d'une huile par inversion de phase dynamique. Dans le chapitre 2, nous avons déjà montré que la PIT des *n*-alcanes avec un système de tensioactifs donné est linéairement corrélée avec leur ACN (détermination par mesure de viscosité, figure II.30). Cette relation reste valable lorsque la conductivité est utilisée comme moyen de détection de l'inversion de phase (figure 1).

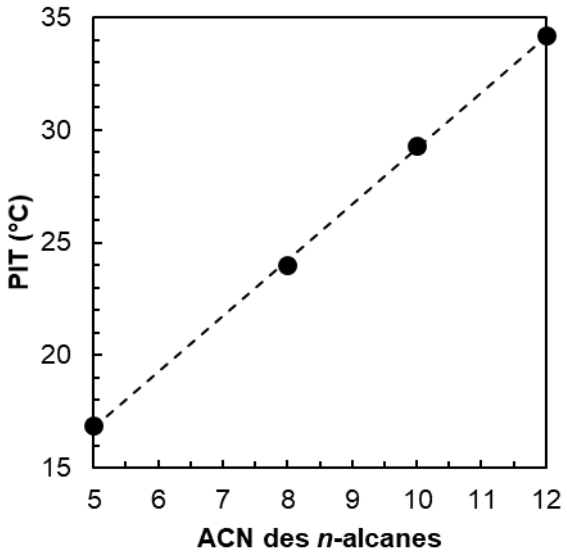


Figure IV.1 : Corrélation linéaire entre la PIT mesurée par conductivité et l'ACN des n-alcanes pour les systèmes 3 wt% $C_{10}E_4$/n-alcanes/10^{-2}M NaCl

En utilisant le même système de tensioactifs, il est possible de déterminer l'EACN d'une huile inconnue en utilisant la droite d'étalonnage établie avec les *n*-alcanes. La figure 2 présente les mesures de PIT dynamique réalisées en conductivité et viscosité avec les bruts étudiés et le tensioactif non-ionique $C_{10}E_4$. Le tableau 2 indique les valeurs d'EACN déterminées pour ces bruts suivant les deux modes de détection.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

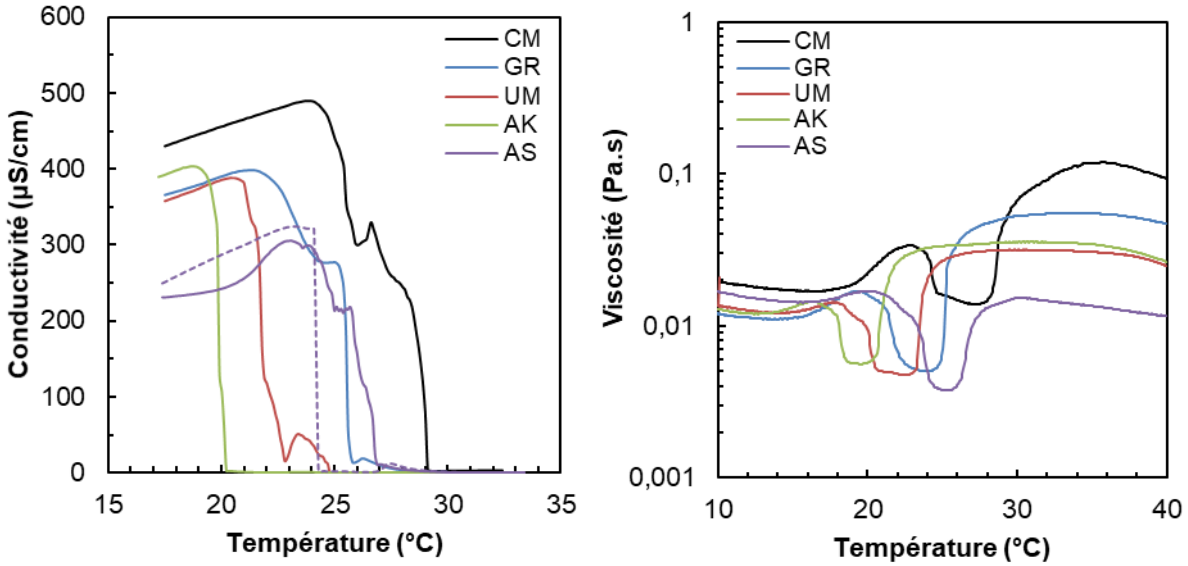


Figure IV.2 : Mesures de PIT dynamique détectées par conductivité (gauche) et viscosité (droite) pour les différents systèmes 3wt% $C_{10}E_4$/Huile pétrolière/10^{-2}M NaCl. Dans le cas du condensat AS le profil de conductivité lors du chauffage (courbe pleine) ne correspond pas à celle obtenue lors du refroidissement (courbe pointillée). La valeur de PIT est déduite de la courbe de refroidissement pour laquelle on observe une microémulsion WIII à l'équilibre à l'inversion

Tableau IV.2 : Valeurs d'EACN des bruts pétroliers déterminées en conductivité et viscosité

Huile pétrolière	EACN en conductivité	EACN en viscosité
CM	9,2	9,3
GR	8,2	8,1
UM	7,0	7,6
AK	6,2	6,7
AS	8	8,6

On remarque des déviations entre les EACN déterminés en conductivité et en viscosité. Elles sont faibles pour certaines huiles pétrolières (CM et GR) mais significatives pour d'autres (UM et AS). Cela est dû en grande partie au fait que les mesures en conductivité sont plus précises que celles réalisées en viscosité car il est possible de faire plusieurs cycles de chauffage/refroidissement. Dans le cas de la mesure en viscosité, le signal ne peut être enregistré que lors du premier chauffage, du fait de la démixtion de l'émulsion E/H à haute température et des pertes par évaporation. On remarque également que pour certaines huiles pétrolières, les profils d'inversion de phase sont « accidentés » comparés à celui obtenu avec le *n*-octane (figure II.1), signe que le tensioactif $C_{10}E_4$ utilisé n'est pas adapté pour ces pétroles. La largeur plus importante du plateau de viscosité minimale pour les bruts par rapport aux *n*-alcanes (figure II.30) est également le signe d'une tension interfaciale plus élevée et donc d'un tensioactif moins efficace.

Néanmoins, les valeurs des EACN déterminées pour les pétroles varient entre 6,2 et 9,2 qui sont des valeurs cohérentes avec les données disponibles dans la littérature [38]. Dans la suite de ce chapitre, la mesure de l'EACN par conductivité sera préférée car elle reste plus précise pour la détection de l'inversion de phase.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

4.1.2. Limites des valeurs d'EACN déterminées par PIT

Comme indiqué précédemment, l'EACN est un paramètre de l'équation du HLD servant à caractériser l'influence de l'huile. D'après cette équation, deux huiles de même EACN utilisées avec le même système de tensioactifs et dans les mêmes conditions de salinité doivent avoir la même température optimale.

Les figures 3 à 5 présentent les mesures de PIT de systèmes pétroliers basés sur le mélange de tensioactifs [*n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$] avec ou sans ajout de Na_2CO_3. Sur ces mêmes figures, les mesures de PIT effectuées en remplaçant l'huile pétrolière par un mélange d'alcanes de même EACN sont superposées. Ces exemples montrent clairement que les inversions ne se produisent pas à la même température, hormis pour un système particulier [*n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$]/brut CM/130 g.L^{-1} NaCl avec ajout de Na_2CO_3.

Pour ce système avec le brut CM, l'ajout de carbonate de sodium est nécessaire à la formation d'une microémulsion WIII comme l'indique la forme très accidentée du profil d'inversion de la figure 3 et les données de la figure II.15. Cet ajout entraine une neutralisation des acides naphténiques du brut qui apportent leurs contributions à l'interface. Cette contribution est de nature hydrophile (augmentation de la PIT de 35°C à 40°C environ), ce qui est en accord avec leurs propriétés interfaciales décrites dans la littérature [260]. Dans le cas des bruts GR et UM, l'ajout de Na_2CO_3 contribue à l'augmentation de la salinité de la phase aqueuse, ce qui entraîne une diminution de la PIT, que ce soit pour les systèmes pétroliers ou les mélanges d'alcanes de même EACN. Les valeurs de TAN sont plus faibles pour les bruts GR et UM (respectivement 0,3 et 0,1 mg KOH/g Brut) par rapport au brut CM (2,0 mg KOH/g Brut), ce qui explique le moindre impact de l'ajout de base sur les propriétés interfaciales. Il faut cependant noter que pour ces deux bruts, la différence de PIT entre les systèmes pétroliers et les alcanes de même EACN est moins importante sans ajout de Na_2CO_3 (4°C environ) qu'en présence de base (7°C environ).

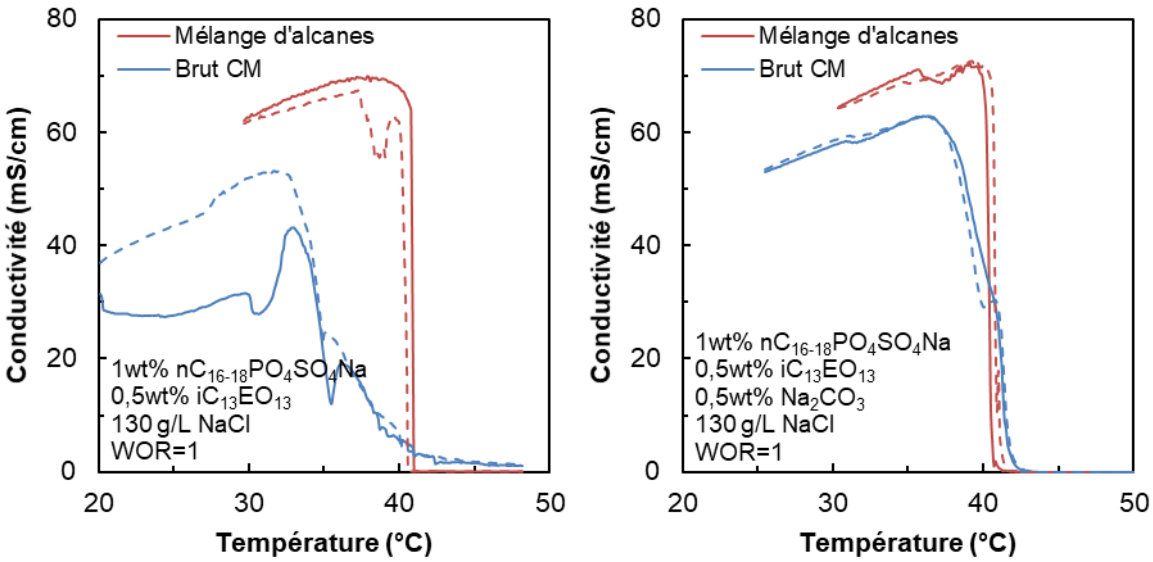


Figure IV.3 : Mesure de PIT dynamique du système [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$] avec le brut CM et un mélange d'alcanes de même EACN (EACN = 9,2) à 130 g.L^{-1} NaCl avec ou sans ajout de Na_2CO_3

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

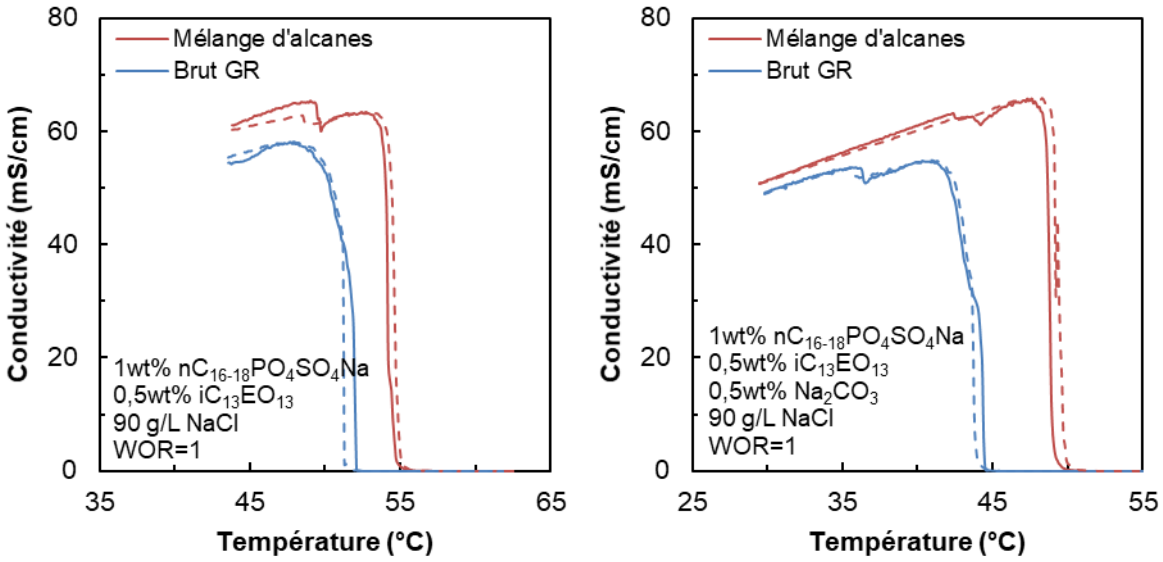


Figure IV.4 : Mesure de PIT dynamique du système [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$] avec le brut GR et un mélange d'alcanes de même EACN (EACN = 8,2) à 90 g.L^{-1} NaCl avec ou sans ajout de Na_2CO_3

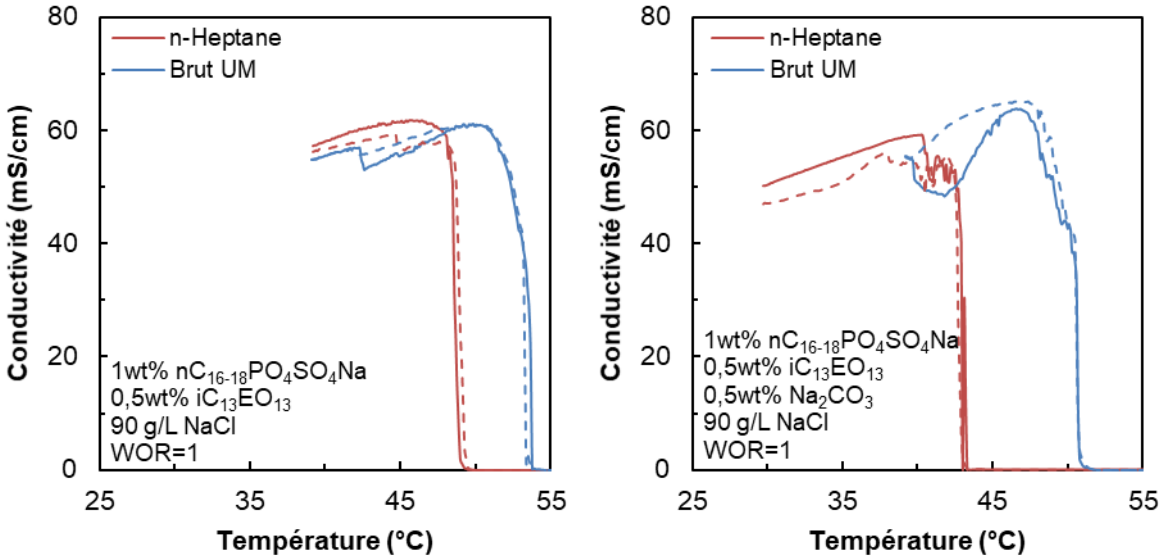


Figure IV.5 : Mesure de PIT dynamique du système [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$] avec le brut UM et le n-heptane de même EACN (EACN = 7) à 90 g.L^{-1} NaCl avec ou sans ajout de Na_2CO_3

Ces écarts de PIT entre les systèmes à base d'huile pétrolière ou du mélange d'alcanes de même EACN peut s'expliquer de deux façons. La première est que la mesure d'EACN a été réalisée avec une salinité très faible (10^{-2}M NaCl) alors que dans les mesures de PIT dynamique, les salinités sont beaucoup plus élevées (90 à 130 g.L^{-1} NaCl), ce qui contribue à modifier les propriétés d'interface. La deuxième est que le système de tensioactif utilisé pour la détermination des EACN (tensioactif non-ionique pur) est sensiblement différent de celui utilisé pour les PIT dynamiques (mélange ionique/non-ionique commerciaux). Dans le but de déterminer des descripteurs pertinents des propriétés d'interface des bruts pétroliers, il est nécessaire de prendre en compte l'influence de la température en présence d'un tensioactif non-ionique, mais également de la salinité et de la présence de tensioactifs ioniques. C'est pourquoi, des déterminations d'EACN par variation de salinité et en présence de différents types de tensioactifs sont présentées dans ce qui suit.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4.1.3. Détermination d'EACN par SPI avec le tensioactif non-ionique $C_{10}E_4$

La prise en compte de la salinité peut être effectuée en déterminant des EACN par SPI dynamique. On utilise le même tensioactif non-ionique $C_{10}E_4$, dont la concentration est maintenue constante, et la salinité au sein de l'échantillon est augmentée par ajout d'une solution aqueuse de salinité élevée. La température est fixée à 15°C pour assurer le balayage sur une gamme d'EACN suffisante. La figure 6 présente l'évolution du profil de conductivité des systèmes 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-alcanes/$NaCl_{aq}$.

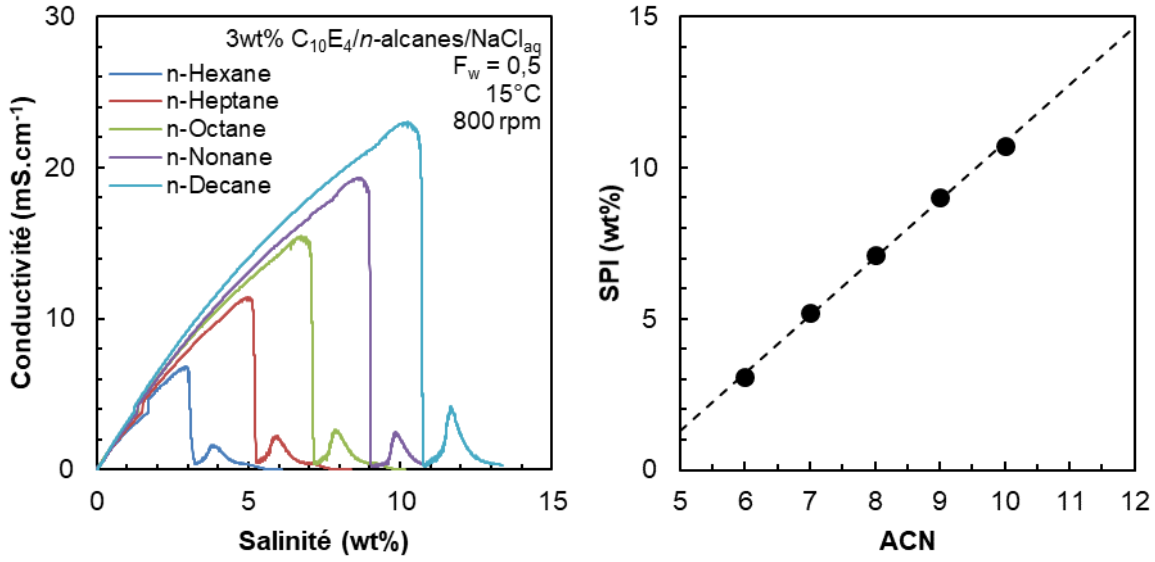


Figure IV.6 : Variation de la SPI des systèmes 3wt% $C_{10}E_4$/n-alcanes/NaCl à 15°C (gauche) et corrélation entre la SPI et l'ACN des n-alcanes pour ces mêmes systèmes (droite)

Tout comme dans le cas de la détermination d'EACN par PIT, la SPI évolue linéairement avec le nombre de carbones de l'alcane. Ainsi, il est possible de déterminer l'EACN d'une huile inconnue par corrélation avec la SPI des *n*-alcanes. La figure 7 présente les mesures de SPI dynamique détectées par conductimétrie avec les bruts étudiés et des huiles modèles.

On peut remarquer que la forme des profils dans le cas des bruts pétroliers est fortement accidentée, indiquant que le tensioactif $C_{10}E_4$ n'est pas indiqué pour obtenir une microémulsion WIII avec ces huiles. Néanmoins, l'évolution du signal de conductivité permet d'identifier une valeur de SPI pour ces bruts. Dans la série des huiles-modèles, le 1-chloro-dodecane ne présentent pas d'inversion. Ceci est dû à la forte polarité de cette huile qui est un bon solvant du $C_{10}E_4$. Le tensioactif n'est plus disponible à l'interface et ne permet donc pas de stabiliser l'émulsion. Une valeur de salinité considérée comme « optimale » peut être néanmoins déterminée à la salinité de non-inversion (minimum de la courbe à environ 3wt% NaCl). Dans le cas du 1-decène et des huiles dérivées du benzène, les inversions sont nettes et fluides et permettent une détermination précise de la SPI. Le fait que les inversions du dodécylbenzène et du tetradécylbenzène soient quasiment confondues indique que l'augmentation de la chaine carbonée liée au cycle aromatique au-delà de 12 carbones n'influe plus sur les propriétés interfaciales de l'huile. La décaline induit une inversion en salinité à quasiment 0wt% NaCl, à la limite basse de la détection de l'EACN selon la méthode employée.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

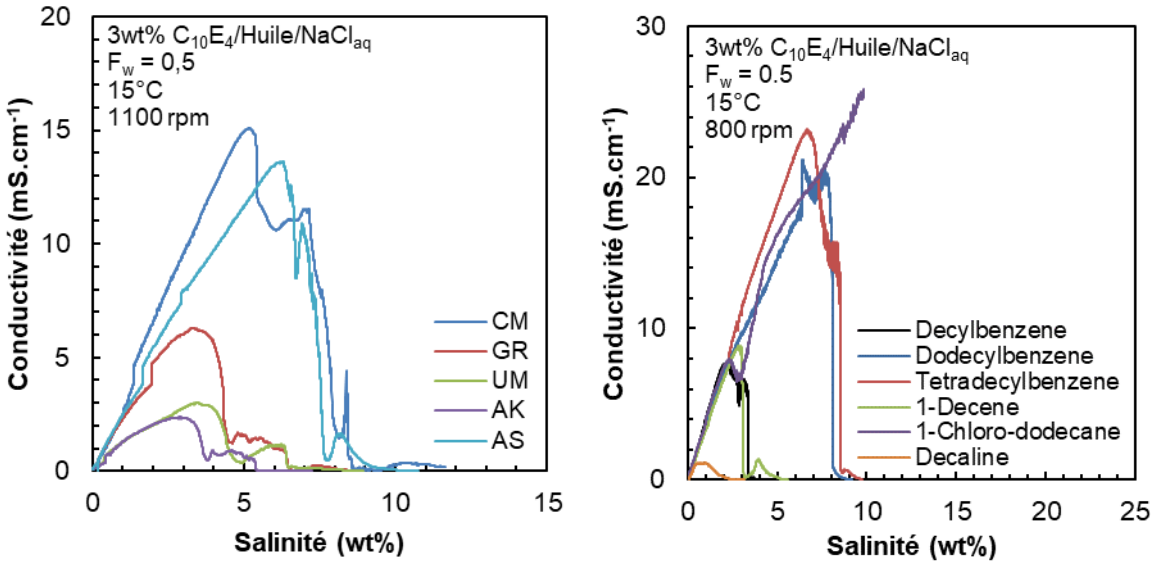


Figure IV.7 : Variation de la SPI des systèmes 3wt% $C_{10}E_4$/Huile/$NaCl_{aq}$ à 15°C pour les bruts étudiés (gauche) et pour des huiles modèles (droite)

Comme le tensioactif utilisé pour la détermination de l'EACN en salinité et en température est le même, il est possible de comparer les propriétés interfaciales de chaque huile suivant une variation de salinité ou de température. La figure 8 présente une comparaison de l'EACN déterminé suivant une variation continue de température ($EACN_T$) et de salinité ($EACN_{S;NI}$) avec le même tensioactif non-ionique $C_{10}E_4$. Pour les huiles modèles, l'EACN est comparable entre les deux méthodes de détermination par température ou par salinité (proximité de la diagonale des *n*-alcanes).

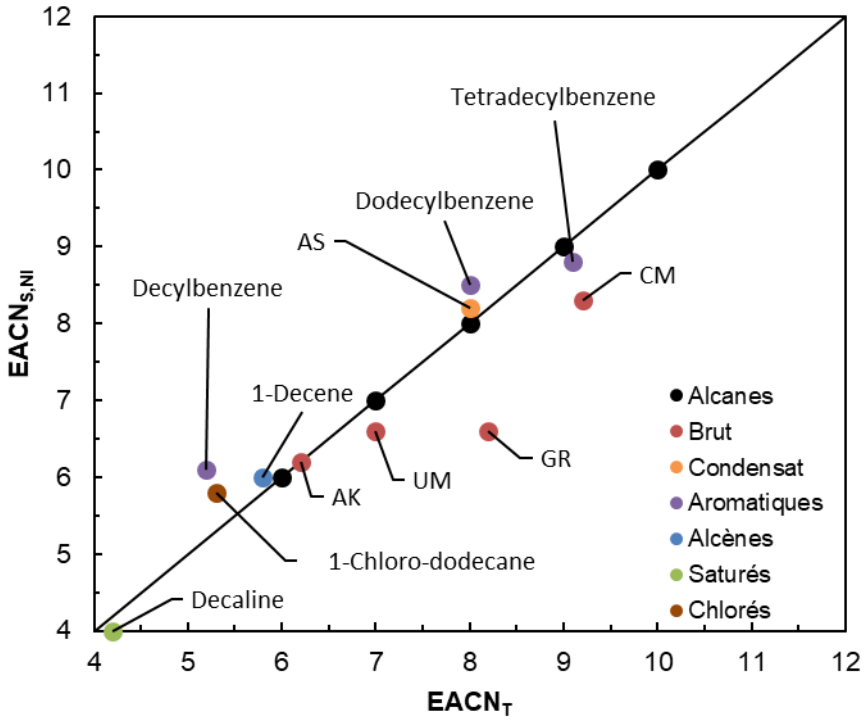


Figure IV.8 : Comparaison entre l'EACN des huiles déterminé par variation continue de la salinité ($EACN_{S;NI}$) et de la température ($EACN_T$) avec le tensioactif non-ionique pur $C_{10}E_4$

© 2020 Tous droits réservés.

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Dans le cas des bruts pétroliers, qui sont des mélanges de milliers de molécules différentes, les phénomènes de partition deviennent très importants. Les résultats montrent que l'EACN déterminé par variation de température est supérieur à celui obtenu par variation de salinité. Ceci traduit que le film interfacial est occupé par des espèces tensioactives plus hydrophiles lors de la variation de température, ce qui est à mettre en relation avec une solubilisation du $C_{10}E_4$ dans l'huile plus importante (figure 9). Ce phénomène peut s'expliquer par une dissociation plus importante des espèces grâce à l'énergie thermique, favorisant la migration des espèces les plus hydrophiles vers l'interface remplaçant le $C_{10}E_4$ soluble dans l'huile, et amenant naturellement le système à des PIT plus élevées, alors que l'augmentation de la salinité en phase aqueuse empêche leur pénétration par des phénomènes d'écrantage et de répulsion électronique (figure 9). Les déviations les plus importantes sont obtenues pour les bruts CM et GR, ce qui concorde avec leurs proportions de résines plus importantes que les autres bruts (tableau I.3). En revanche, les EACN obtenus par PIT et par SPI pour l'huile AS, qui contient seulement des molécules saturées et aromatiques et peu de résines, sont très proches.

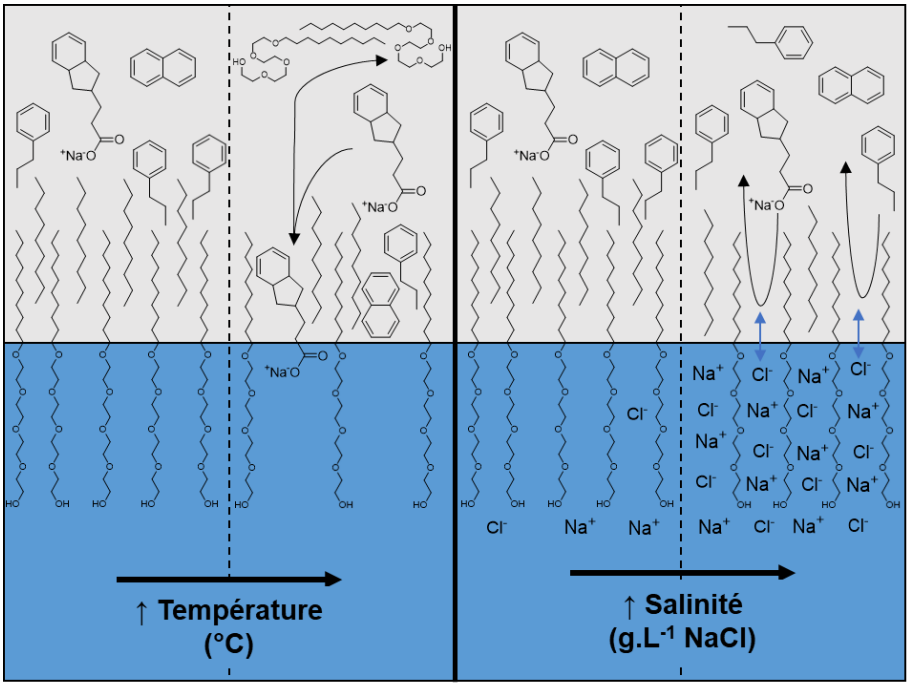


Figure IV.9 : Schéma des intéractions moléculaires entre le brut et l'interface favorisant la migration des espèces polaires lors d'une augmentation de température par rapport à une augmentation de salinité avec le tensioactif non-ionique $C_{10}E_4$

4.1.4. Détermination d'EACN par SPI avec le tensioactif ionique *i*-$C_3C_7PO_4SO_4Na$

Nous avons également déterminé des EACN par SPI avec un tensioactif ionique. Pour conserver les mêmes conditions opératoires, le tensioactif *i*-$C_3C_7PO_4SO_4Na$ est préféré car il possède une SPI-Slope très proche du $C_{10}E_4$ (tableau III.13), indiquant que les variations de salinité pour atteindre l'inversion seront comparables. La figure 10 présente l'évolution du profil de conductivité des systèmes 2wt% *i*-$C_3C_7PO_4SO_4Na$/*n*-alcanes/$NaCl_{aq}$.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

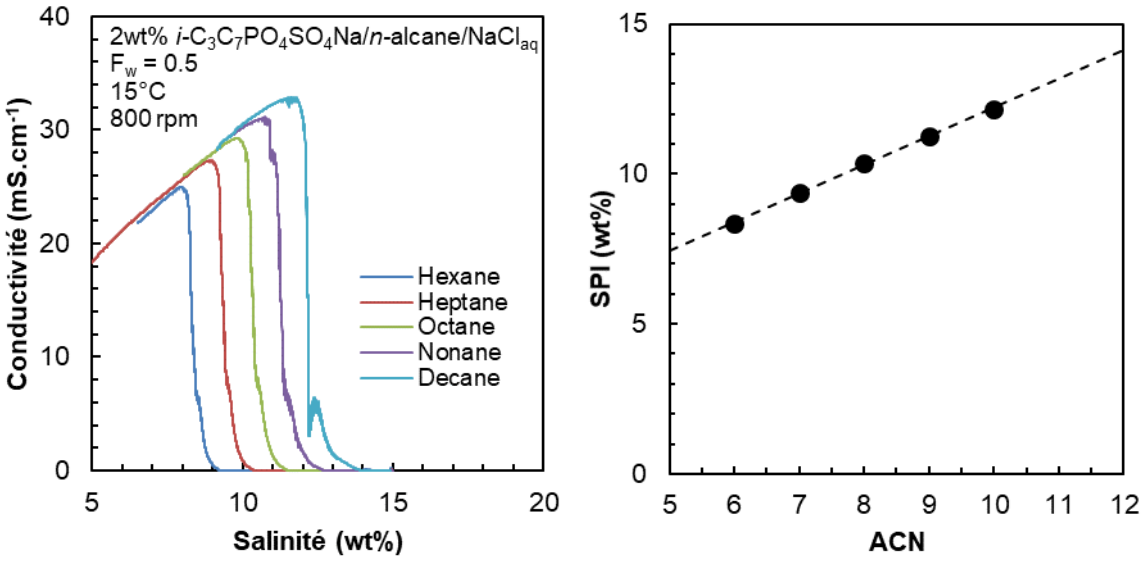


Figure IV.10 : Variation de la SPI des systèmes 2wt% i-$C_3C_7PO_4SO_4Na$/n-alcanes/$NaCl_{aq}$ à 15°C (gauche) et corrélation entre la SPI et l'ACN des n-alcanes pour ces mêmes systèmes (droite)

On observe encore que la SPI déterminée avec le *i*-$C_3C_7PO_4SO_4Na$ évolue linéairement avec le nombre de carbones de l'alcane, alors que dans la théorie du HLD, c'est le logarithme de la salinité optimale qui est corrélé linéairement avec l'ACN pour les tensioactifs ioniques. Par soucis de simplification, on conserve cette corrélation de la figure 10 pour l'estimation de l'EACN. On peut ainsi déterminer un EACN pour une huile inconnue par corrélation avec la SPI des *n*-alcanes. La figure 11 présente les mesures de SPI dynamique réalisées en utilisant ce tensioactif ionique avec les bruts étudiés et des huiles modèles.

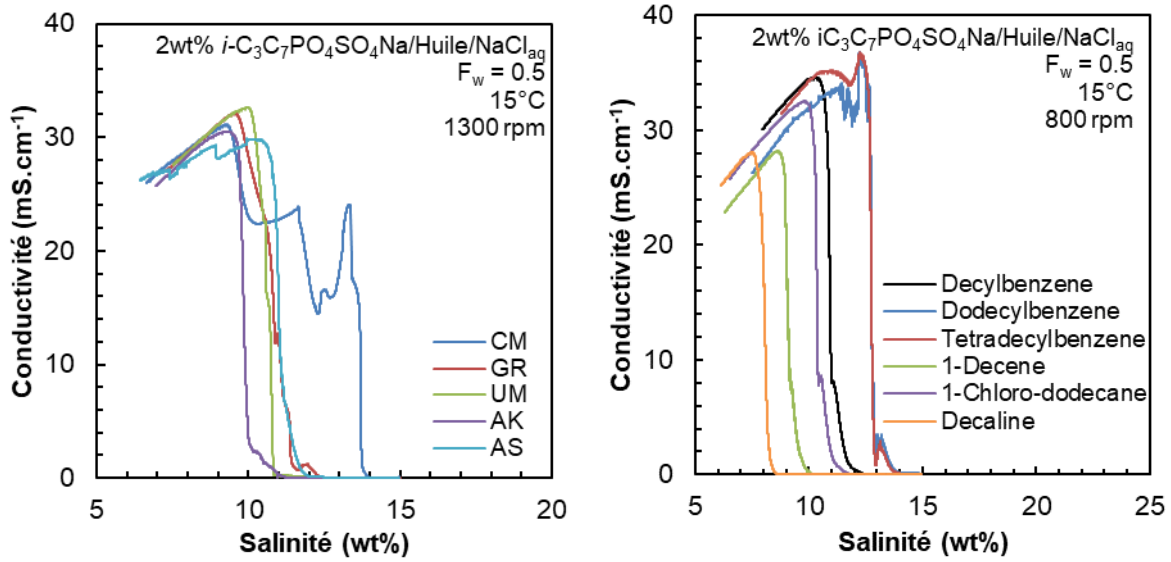


Figure IV.11 : Variation de la SPI des systèmes 2wt% i-$C_3C_7PO_4SO_4Na$/Huile/$NaCl_{aq}$ à 15°C pour les bruts étudiés (gauche) et pour des huiles modèles (droite)

A l'exception du brut CM, les inversions de phase des huiles pétrolières sont plus régulières que celles observées avec le $C_{10}E_4$, que ce soit en température ou en salinité. On peut donc supposer une plus grande affinité de ce tensioactif ionique pour l'interface. Il est très peu soluble dans la phase huile, contrairement au $C_{10}E_4$, et semble plus adapté pour stabiliser les émulsions.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Pour le brut CM, les fortes fluctuations de conductivité indiquent des changements rapides de morphologie d'émulsion avec la salinité, traduisant que le tensioactif ionique ne permet pas d'obtenir une microémulsion WIII avec cette huile pétrolière. Pour les huiles modèles, les inversions obtenues sont fluides et nettes comme pour la mesure en salinité avec $C_{10}E_4$. Là encore, les salinités d'inversion du dodécylbenzène et du tetradécylbenzène sont confondues indiquant que l'augmentation de la chaine carbonée liée au cycle aromatique au-delà de 12 carbones n'influe plus sur les propriétés interfaciales de l'huile. La figure 12 et le tableau 3 présentent une comparaison de l'EACN des huiles pétrolières et modèles déterminées suivant une variation continue de salinité avec le tensioactif ionique *i*-$C_3C_7PO_4SO_4Na$ ($EACN_{S;I}$) et le tensioactif non-ionique $C_{10}E_4$ ($EACN_{S;NI}$).

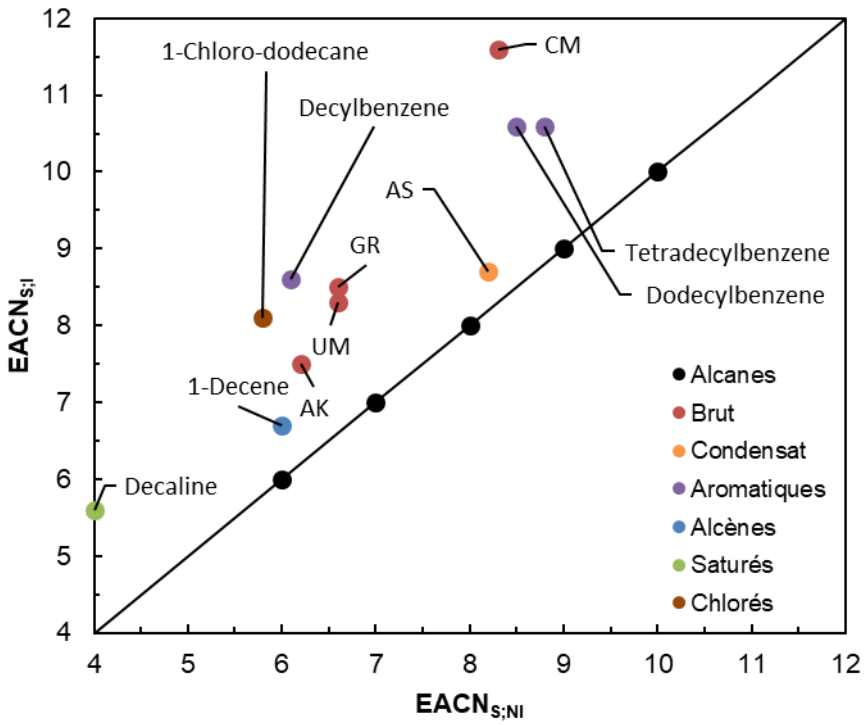


Figure IV.12 : Comparaison entre l'EACN des huiles déterminé par variation continue de la salinité avec le tensioactif ionique i-$C_3C_7PO_4SO_4Na$ ($EACN_{S;I}$) et le tensioactif non-ionique pur $C_{10}E_4$ ($EACN_{S;NI}$)

Tableau IV.3 : Valeurs de l'EACN des huiles déterminé par variation continue de la salinité avec le tensioactif ionique i-$C_3C_7PO_4SO_4Na$ ($EACN_{S;I}$) et le tensioactif non-ionique pur $C_{10}E_4$ ($EACN_{S;NI}$) ainsi que ceux déterminés par variation continue de la température avec $C_{10}E_4$ ($EACN_T$)

Type d'huile	Nom	$EACN_T$	$EACN_{S;NI}$	$EACN_{S;I}$
Brut	CM	9,2	8,3	11,6
	GR	8,2	6,6	8,5
	UM	7,0	6,6	8,3
	AK	6,2	6,2	7,5
Condensat	AS	8,0	8,2	8,7
Aromatiques	Decylbenzene	5,2	6,1	8,6
	Dodecylbenzene	8,0	8,5	10,6
	Tetradecylbenzene	9,1	8,8	10,6
Alcènes	1-Decene	5,8	6,0	6,7
Saturés	Decaline	4,2	4,0	5,6
Chlorés	1-Chloro-dodecane	5,3	5,8	8,1

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Le passage d'un tensioactif non-ionique à un tensioactif ionique augmente assez nettement l'EACN de l'huile déterminé par SPI dynamique, que ce soit pour les huiles modèles ou pour les huiles pétrolières. Dans le cas des bruts, ceci peut s'expliquer par une moins bonne accessibilité de l'interface pour les molécules hydrophiles du brut, par des phénomènes d'écrantage et de répulsion électronique des têtes ioniques sulfates du tensioactif. L'aire d'adsorption est aussi beaucoup plus importante pour le tensioactif ionique que pour le tensioactif non-ionique, ce qui entraîne une gêne stérique à la pénétration des molécules hydrophiles du brut. Les quatre groupes propoxylés du tensioactif ionique contribuent à augmenter l'aire occupée à l'interface du fait de l'hydratation partielle de ces groupements [150]. La chaîne hydrophobe de type Guerbet augmente aussi l'aire occupée à l'interface par ce tensioactif. Dans le cas des huiles modèles, la solubilisation partielle du $C_{10}E_4$ dans l'huile permettait une meilleure pénétration de celle-ci dans le film interfacial, la faisant apparaître plus polaire. Cette pénétration est empêchée dans le cas du tensioactif ionique pour les raisons de gêne stérique déjà évoquées (figure 13).

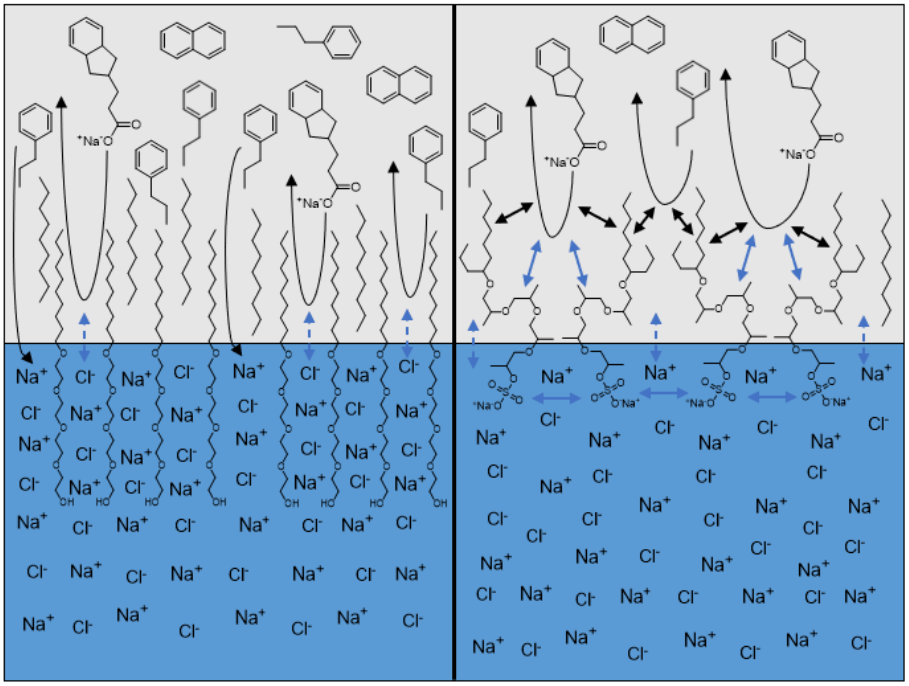


Figure IV.13 : Schéma des intéractions moléculaires entre le brut et l'interface favorisant la migration des espèces polaires avec le tensioactif non-ionique $C_{10}E_4$ par rapport au tensioactif ionique i-$C_3C_7PO_4SO_4Na$ lors d'une variation continue de salinité

Ce résultat montre que l'EACN de l'huile est fortement dépendant du type de tensioactif utilisé, bien plus que du choix de la variable de formulation (salinité ou température). Les EACN déterminés conservent cependant le même classement avec les trois méthodes de détermination pour les huiles pétrolières et modèles étudiées (Tableau 3), ce qui indique tout de même que la méthode employée permet une bonne caractérisation des propriétés interfaciales des huiles. Dans le but de définir une valeur d'EACN représentative pour les applications EOR, prenant en compte l'influence de la variable de formulation et du système de tensioactifs utilisé, la combinaison linéaire des EACN ionique et non-ionique de l'huile suivant la concentration de chaque type de tensioactif dans le mélange peut être une réponse possible. Cette estimation de l'EACN sera traitée plus en détail dans le chapitre 5.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4.2. Caractérisation des tensioactifs endogènes par la méthode de la PIT-Slope

Les acides naphténiques et les asphaltènes sont généralement considérés comme les deux familles chimiques des bruts qui ont une activité interfaciale. Ils sont à l'origine de nombreux problèmes de l'industrie pétrolière comme la formation d'émulsions stables dans les unités de séparation sur plateforme ou de dessalage en entrée de raffinerie. Ils modifient aussi les conditions d'obtention et la solubilisation de l'huile à la formulation optimale [56]. Comme pour les tensioactifs EOR, il est tentant de décrire leurs hydrophilies par la méthode de la PIT-Slope (voir chapitre 3). Néanmoins il convient d'adapter la méthode au pétrole car certaines espèces endogènes du brut, en particulier les asphaltènes, ne sont pas solubles dans l'octane. La méthode a donc été modifiée en remplaçant l'octane par la décaline dans le système de référence. La décaline présente l'avantage de solubiliser entièrement le pétrole et d'avoir une volatilité plus faible que d'autres solvants typiques du brut (toluène, cyclohexane) [261].

4.2.1. Caractérisation des acides naphténiques naturels des bruts CM et GR

La caractérisation des acides naphténiques naturels a été effectuée sur les huiles pétrolières CM et GR suivant la méthode de la PIT-Slope. Pour ce faire, une solution concentrée d'hydroxyde de potassium KOH est progressivement ajoutée au système 3wt% $C_{10}E_4$/brut/décaline/10^{-2}M NaCl. Sous l'action de la base forte, les acides naphténiques sont neutralisés en naphténates possédant une action à l'interface quantifiable par PIT-Slope. En mélangeant l'huile pétrolière et la décaline en différentes proportions, on peut travailler à différentes concentrations en acides naphténiques en phase huile. L'huile diluée présente en plus l'avantage de former des systèmes microémulsion WIII avec le tensioactif de référence $C_{10}E_4$ et d'obtenir des courbes d'inversion de phase nettes. Au-delà d'une concentration en brut pétrolier de 50 wt% en phase huile pour le brut CM, et de 70 wt% pour l'huile GR, le tensioactif utilisé ne permet plus d'obtenir une inversion de phase nette et engendre des fluctuations dans le profil d'inversion (figure 14).

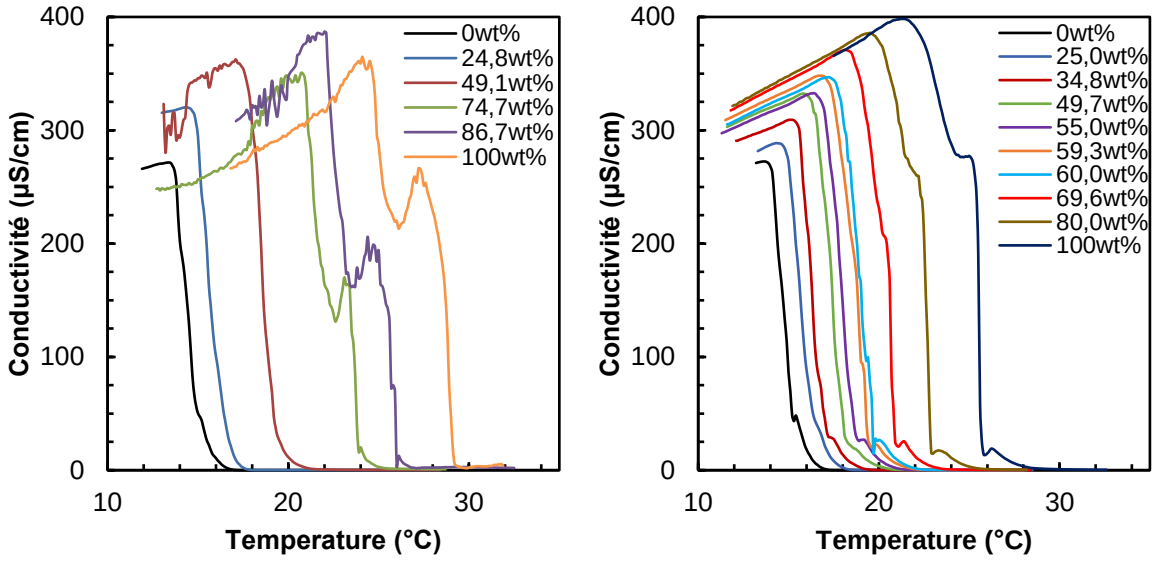


Figure IV.14 : Evolution du profil d'inversion de phase en température des systèmes 3wt% $C_{10}E_4$/brut/décaline/10^{-2}M NaCl suivant la concentration en brut en phase huileuse dans le cas des bruts pétroliers CM (gauche) et GR (droite)

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Pour quantifier la proportion d'acides naphténiques neutralisés en naphténates, on peut calculer la fraction équivalente en hydroxyde de potassium à ajouter pour neutraliser tous les acides naphténiques en considérant la mesure du TAN (tableau I.3) :

$$n_{KOH} = \frac{m_{KOH}}{M_{KOH}} = n_{acides} = \frac{TAN.m_{brut}}{1000.M_{KOH}} \qquad (IV.1)$$

$$Eq_{KOH} = \frac{n_{KOH\ ajouté}}{n_{acide}} = \frac{1000.m_{KOH\ ajouté}}{TAN.m_{brut}} \qquad (IV.2)$$

Avec n_{KOH}, m_{KOH} et M_{KOH} respectivement le nombre de moles, la masse et la masse molaire de l'hydroxyde de potassium. n_{acides} correspond au nombre de moles de monoacides naphténiques et m_{brut} la masse d'huile pétrolière ajoutée en phase huileuse. La figure 15 montre les profils de conductivité dans le cas des deux bruts suite à l'ajout de différentes quantités d'hydroxyde de potassium.

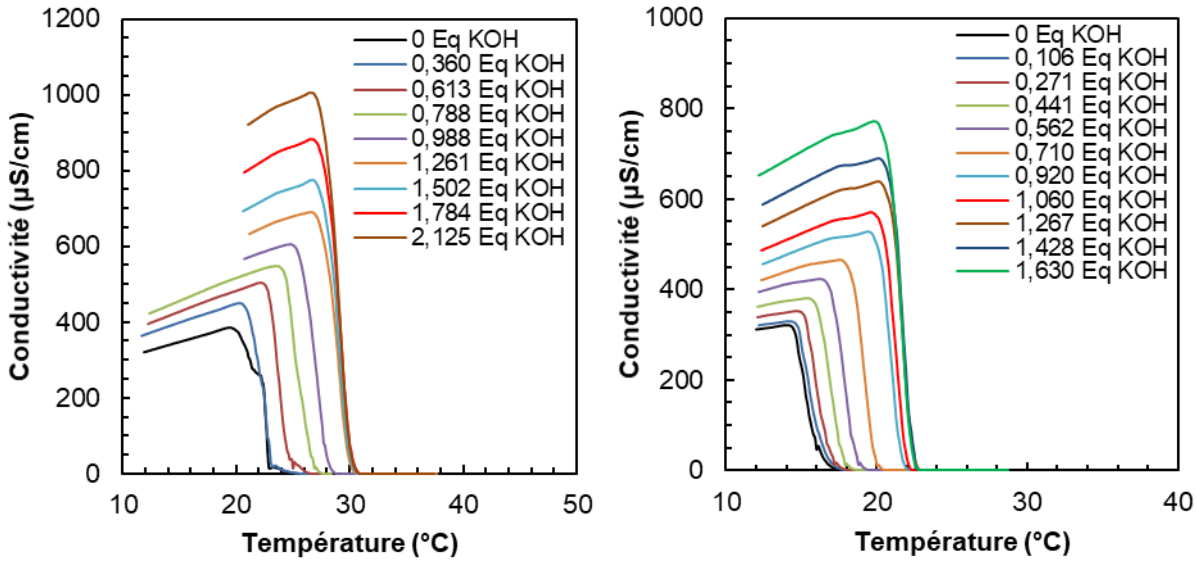


Figure IV.15 : Influence de l'ajout de KOH aqueux au système 3wt% $C_{10}E_4$/brut/décaline/10^{-2}M NaCl pour le mélange [80wt% GR + 20wt% décaline] (gauche) et [25wt% CM + 75wt% décaline] (droite)

Comme décrit par cette figure, les naphténates formés sont hydrophiles, vu le déplacement de la PIT vers de plus hautes températures. Dans le cas des bruts CM et GR, la stabilisation de la PIT intervient après 1,2 Eq_{KOH} ajouté, ce qui réfute l'hypothèse d'une stricte mono-acidité des acides naphténiques. En revanche, cette stabilisation de la PIT était attendue puisqu'après le point équivalent, plus aucun naphténate actif à l'interface E/H n'est formé. Pour chaque ajout d'hydroxyde de potassium, il est possible de calculer la fraction molaire de naphténates formés par rapport au total d'espèces à l'interface suivant la relation suivante.

$$x_{naphtenates} = \frac{n_{naphtenates}}{n_{naphtenates} + n_{C_{10}E_4}} = \frac{\frac{m_{KOH\ ajouté}}{M_{KOH}}}{\frac{m_{KOH\ ajouté}}{M_{KOH}} + \frac{m_{C_{10}E_4}}{M_{C_{10}E_4}}} \qquad (IV.3)$$

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Avec $x_{naphténates}$ et $n_{naphténates}$ respectivement la fraction molaire et le nombre de moles en naphténates issus de monoacides par rapport au $C_{10}E_4$ à l'interface. m_{KOH}, M_{KOH}, m_{C10E4} et M_{C10E4} sont respectivement les masses ajoutées et les masses molaires de l'hydroxydes de potassium et du $C_{10}E_4$.

Le calcul de la fraction molaire de naphténates formés permet de visualiser l'évolution de la PIT en fonction de la présence des naphténates à l'interface (figure 16). Comme indiqué précédemment, la valeur de PIT n'évolue plus pour des concentrations d'hydroxyde de potassium supérieures à la concentration du point équivalent. Cette évolution permet de repérer une valeur de PIT ainsi que la concentration en naphténates associée correspondant à la concentration limite pour laquelle la valeur de PIT se stabilise. Si les valeurs de PIT et de concentration limite sont facilement identifiables pour des fractions importantes de brut en phase huile, ceci est plus difficile pour des fractions plus faibles en brut. En effet, une dilution trop importante induit une proportion réduite de naphténates à l'interface suite à la neutralisation, qui modifie que très peu les propriétés d'interface. Il en résulte des fluctuations de la PIT très faibles qui ne permettent pas de déterminer avec précision la concentration limite. L'évolution de la PIT dans le cas d'une fraction de 34,8wt% de brut GR en phase huile est un exemple probant. Dans ce cas, la plus faible valeur de TAN du brut GR (tableau I.3) est un facteur pénalisant supplémentaire dans le sens où il contient initialement une plus faible proportion en acides naphténiques.

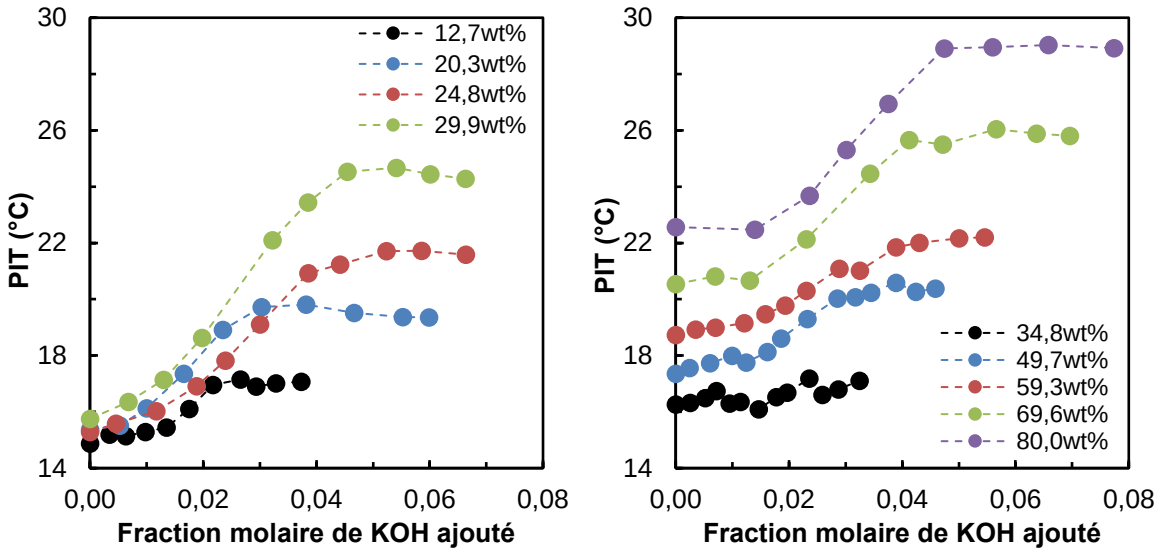


Figure IV.16 : Evolution de la PIT des systèmes 3wt% $C_{10}E_4$/Brut/Décaline/10^{-2}M NaCl en fonction de la fraction molaire en naphténates formés pour différentes concentrations en brut CM (gauche) et GR (droite) en phase huileuse

L'évolution de la PIT en fonction de la fraction molaire en naphténates pour les différents ratios de brut en phase huileuse permet de retrouver les valeurs de PIT-Slope des naphténates formés (figure 17). La PIT de chaque mélange étant différente de la PIT du système de référence (changement de la nature de la phase huileuse), chaque valeur de PIT doit être normalisée grâce à la relation suivante.

$$PIT_{Normalisée} = PIT - PIT_{Initiale} + PIT_{Référence} \qquad (IV.4)$$

Avec $PIT_{Initiale}$ et $PIT_{Référence}$ les valeurs de PIT des systèmes 3wt% $C_{10}E_4$/brut/décaline/10^{-2}M NaCl sans ajout de base et 3wt% $C_{10}E_4$/décaline/10^{-2}M NaCl.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

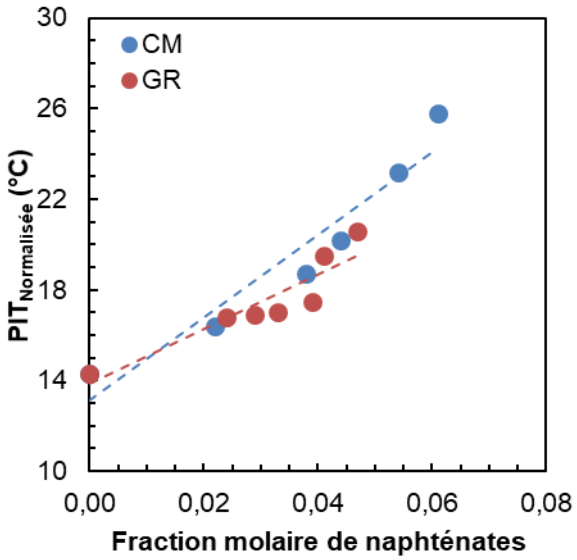


Figure IV.17 : Evolution de la PIT normalisée en fonction de la fraction molaire en naphténates formés pour les bruts pétroliers CM et GR

Les valeurs de PIT-Slope pour les naphténates formés sont de 183°C pour le brut CM et 121°C pour le brut GR. Les naphténates du brut CM sont donc plus hydrophiles que ceux du brut GR. Ces résultats ne peuvent pas être directement comparés avec les valeurs des tensioactifs classiques car l'huile du système de référence n'est pas la même. Une valeur de PIT-Slope classique peut néanmoins être estimée à partir de la valeur de PIT-Slope obtenue dans la décaline comme montré par la figure 18. Cette figure présente la corrélation entre les valeurs de PIT-Slope obtenues dans l'octane et la décaline pour 4 tensioactifs purs différents : le SDS, le $C_{12}PhSO_3Na$, le $C_{17:1}COONa$ et le $C_{12}E_8$.

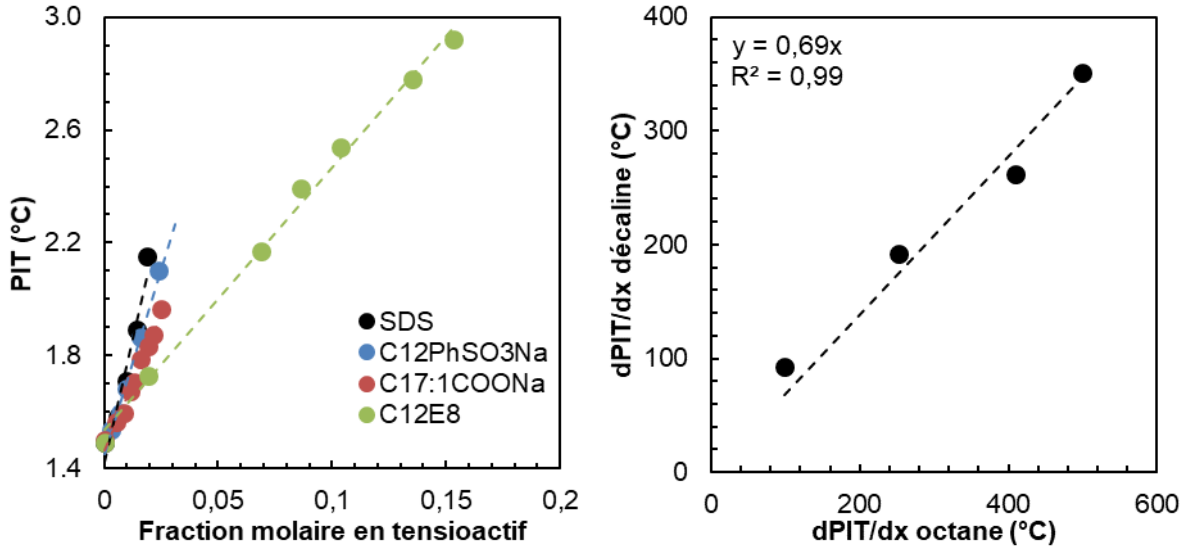


Figure IV.18 : Evolution de la PIT du système 3wt% $C_{10}E_4$/décaline/10^{-2}M NaCl en fonction de la fraction molaire en tensioactif ajouté (gauche) et corrélation entre la PIT-Slope obtenue en utilisant l'octane et la décaline (droite)

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Suivant la corrélation, la valeur de PIT-Slope réelle (c'est-à-dire dans le système de référence utilisant l'octane) serait de 265°C pour les naphténates de l'huile CM et de 175°C pour ceux de l'huile GR. Les naphténates de l'huile CM auraient donc la même hydrophilie vis-à-vis de la température que le *n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ et ceux de l'huile GR seraient comparables aux *i*-$C_{13}EO_{13}$ en termes d'hydrophilie (tableau III.2).

4.2.2. Caractérisation d'acides naphténiques commerciaux

A des fins de comparaison, des mesures de PIT-Slope de plusieurs acides naphténiques commerciaux ont été effectuées suivant un protocole comparable à celui utilisé pour les acides naturels du brut. Dans ce nouveau protocole, l'acide naphténique ajouté dans le système de référence 3wt% $C_{10}E_4$/décaline/10^{-2}M NaCl est directement neutralisé par un ajout d'hydroxyde de potassium légèrement supérieur à l'équivalent. Ce protocole permet une mesure de PIT-Slope plus rapide que le protocole précédant pour des acides naphténiques de structures connues. L'utilisation de ce protocole est impossible dans le cas des acides naphténiques naturels pour lesquels aucune structure n'est déterminée. Les résultats donnés par les deux protocoles sont similaires comme montré par la figure 19 dans le cas de l'acide myristique.

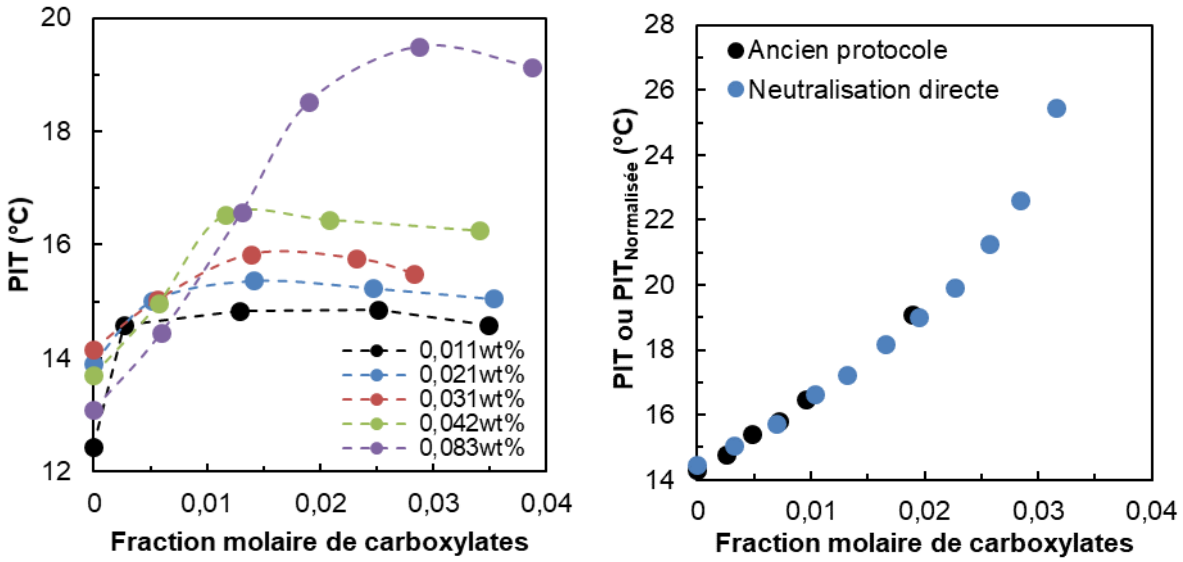


Figure IV.19 : Evolution de la PIT du système 3wt% $C_{10}E_4$/décaline/10^{-2}M NaCl en fonction de la fraction molaire en carboxylates formés pour différentes concentrations d'acide myristique en phase huileuse (gauche) et comparaison de cette méthode avec la neutralisation directe de l'acide myristique (droite)

Cette figure indique clairement que les évolutions de la PIT en fonction de la concentration de naphténates formés déterminées par le protocole utilisé pour les acides naturels et celui par neutralisation directe sont confondues. De plus, la neutralisation directe permet l'obtention d'un nombre de points expérimentaux plus conséquent, améliorant ainsi la précision de la mesure de PIT-Slope.

Le fait que la méthode par neutralisation directe des acides naphténiques donne les mêmes résultats que l'ancien protocole permet de tester beaucoup plus rapidement et de façon systématique l'hydrophilie de plusieurs acides carboxyliques commerciaux avec un protocole bien plus proche de celui de la PIT-Slope originelle.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La figure 20 présente la variation de la PIT en fonction de la fraction molaire en tensioactifs naphténates neutralisés pour les différents acides carboxyliques commerciaux étudiés. Les valeurs de PIT-Slope obtenues pour ces carboxylates sont regroupées dans le tableau 4.

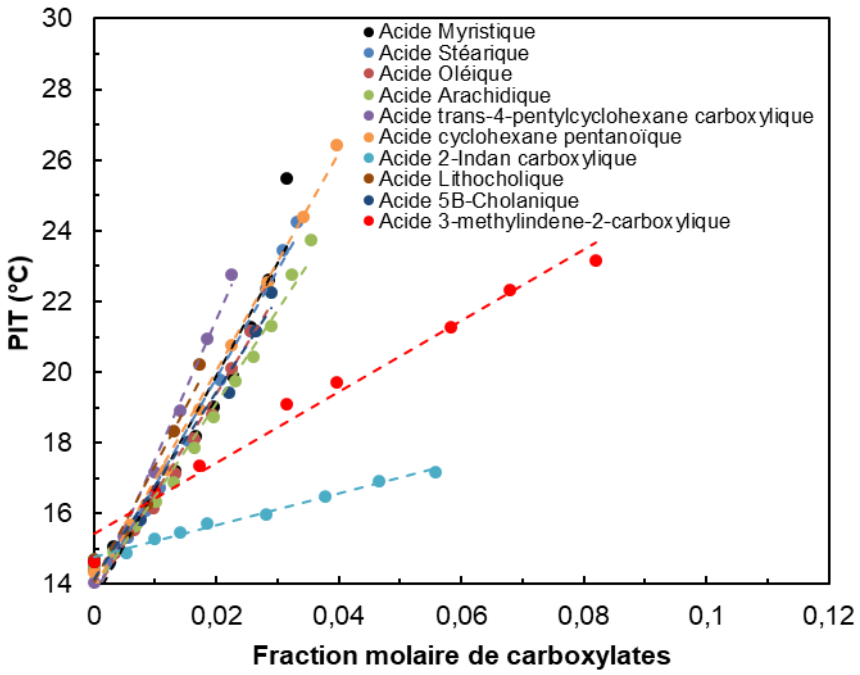
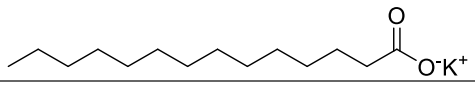
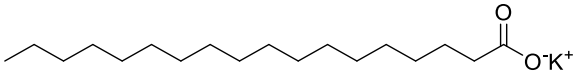
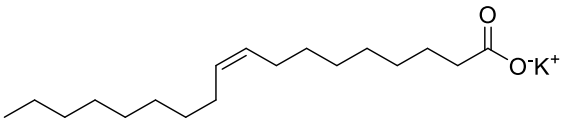
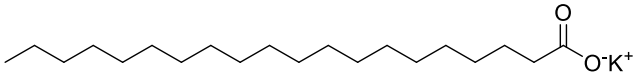
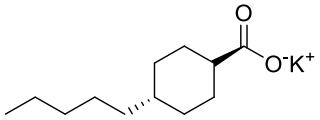
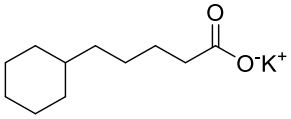
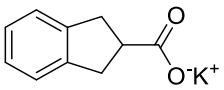
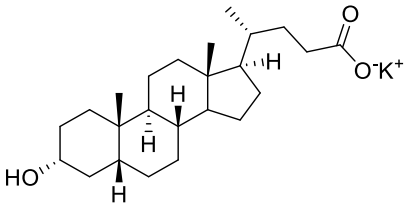
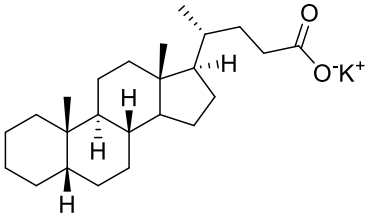
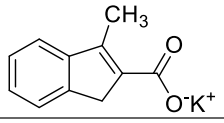


Figure IV.20 : Evolution de la PIT du système 3wt% $C_{10}E_4$/Décaline/10^{-2}M NaCl en fonction de la fraction molaire en acide carboxylique ajoutée et neutralisée

Tableau IV.4 : Structures chimiques et valeurs de PIT-Slope en présence de base (KOH) des acides carboxyliques commerciaux testés

Acide carboxylique avant neutralisation	Structure chimique après neutralisation	dPIT/dx (°C)
Myristique		318
Stéarique		303
Oléique		281
Arachidique		264
trans-4-pentylcyclohexane carboxylique		393
cyclohexane pentanoïque		308
2-Indan carboxylique		45

© 2020 Tous droits réservés.

Lithocholique		327
5β-Cholanique		263
3-methylindene-2-carboxylique		100

Les résultats obtenus indiquent que l'hydrophilie des naphténates formés par ajout de base dépendent fortement de la structure chimique des espèces considérées, et que de faibles changements structuraux peuvent fortement influer sur l'hydrophilie. L'augmentation du nombre de carbones ainsi que la présence d'insaturation dans la chaine lipophile entrainent une baisse globale de l'hydrophilie du tensioactif comme attendu. La présence de groupements aromatiques sur la chaine lipophile entraine également une forte baisse de l'hydrophilie (voir Chapitre 3) telle que pour l'acide 2-indan carboxylique, tandis que l'insertion de groupement hydroxyle sur cette chaine lipophile augmente modérément cette hydrophilie comme pour les acides lithocholique et 5β-cholanique.

La position de groupements cycliques saturés plus ou moins proches du groupement hydrophile ainsi que la présence d'insaturations conjuguées avec la fonction carbonyle semblent avoir un effet non négligeable sur la valeur d'hydrophilie. En effet, les valeurs comparées des PIT-Slopes anormalement élevées de l'acide trans-4-pentyl cyclohexane carboxylique et de l'acide 3-methylindene-2-carboxylique par rapport aux acides cyclohexane pentanoïque et 2-indan-carboxylique respectivement sont des exemples probants. Les valeurs de PIT-Slope obtenues dans le cas des acides naphténiques des deux bruts testés sont intermédiaires entre celles des carboxylates linéaires et celles des carboxylates aromatiques, signe d'une possible contribution commune. A partir de ces résultats, on peut envisager quelques hypothèses sur la nature des acides naphténiques présents dans les bruts CM et GR. D'après les valeurs de PIT-Slope des carboxylates de potassium purs par rapport à celles obtenues pour les naphtènates issus des bruts, on peut envisager que les naphténates des bruts seraient les sels de mélanges d'acides linéaires très longs (égal ou supérieur à 20 carbones) et de composés cycliques aromatiques tels que 3-methylindene-2-carboxylique ou le 2-Indan carboxylique.

Pour prédire la valeur de PIT-Slope de ces naphténates, des méthodes de contribution de groupes pourraient être envisagées. En effet, comme déjà noté dans ce mémoire, des paramètres structuraux tels que le nombre de carbones ou d'insaturations, la présence de groupes hydroxyles, etc… impactent la valeur d'hydrophilie. Cependant, pour une telle prédiction, il est nécessaire de prendre en compte une base de données bien plus importante ainsi qu'une grande diversité de structures chimiques. Notons également que la mesure de l'hydrophilie des acides naphténiques a été effectuée par PIT-Slope, mais elle pourrait également être effectuée par SPI-Slope pour une visualisation de l'influence de la salinité qui reste plus pertinente dans le cadre EOR (voir Chapitre 3).

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4.2.3. Caractérisation des asphaltènes des bruts CM et GR

Les asphaltènes sont des macromolécules riches en carbones et hydrogènes, constituées de plusieurs cycles aromatiques condensés possédant des chaines aliphatiques périphériques, ainsi que différents hétéroatomes (oxygène, soufre, azote, …etc.) et des traces de métaux lourds (nickel, vanadium) suivant la source du brut (figure 21).

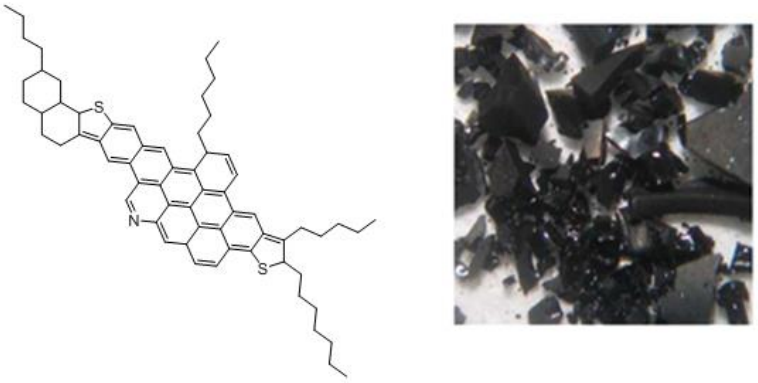


Figure IV.21 : (Gauche) Structure typique d'asphaltène ; (Droite) Asphaltènes précipités avec du n-heptane [262]

Les asphaltènes possèdent une certaine polarité et correspondent à la partie la plus lourde d'un brut pétrolier, définie comme étant insoluble dans les *n*-alcanes et complètement soluble dans le toluène, possédant de par leurs structures la propriété de stabiliser fortement les émulsions E/H [263–269]. L'extraction des asphaltènes s'effectue par précipitation en ajoutant un *n*-alcane au brut en diluant par 20 fois son volume. Suivant le type de *n*-alcane utilisé, les asphaltènes extraits diffèrent beaucoup, même macroscopiquement, indiquant que leur quantification précise est difficile à réaliser et qu'ils représentent une fraction continue au sein du pétrole [262,270]. En ce qui concerne les asphaltènes, la PIT-Slope se révèle inefficace pour évaluer leurs propriétés amphiphiles comme indiqué par la figure 22.

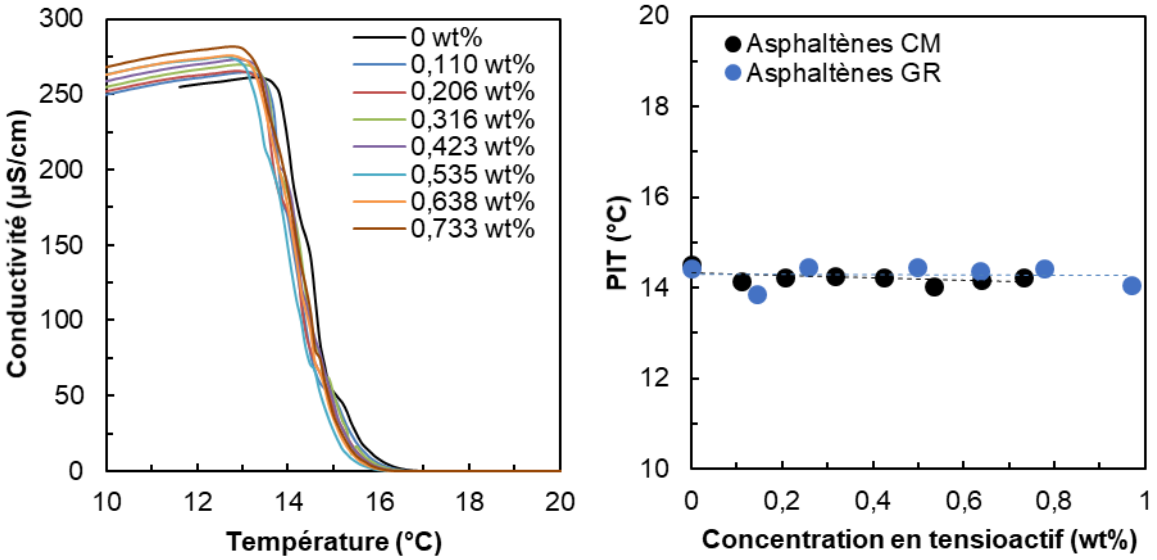


Figure IV.22 : Profils d'inversion de phase en température détectés par conductimétrie du système 3wt% $C_{10}E_4$/décaline/10^{-2}M NaCl avec différents ajout d'aphaltènes du brut CM (gauche) et variation de la PIT de ce système en fonction de la concentration en asphaltènes des bruts CM et GR ajoutés (droite)

© 2020 Tous droits réservés.

Lors de l'ajout des asphaltènes au système de référence, il n'y a aucune variation remarquable de la PIT du système comme si le composé ajouté n'avait aucune propriété tensioactive. La raison plausible de ce comportement est liée à la structure des asphaltènes. Etant très aromatiques, les asphaltènes sont beaucoup plus solubles dans la décaline que dans le brut originel, ce qui nuit à leur action à l'interface. De plus, cette interface est déjà occupée par le tensioactif de référence $C_{10}E_4$ qui se révèle être un meilleur tensioactif et qui va gêner la diffusion des molécules d'asphaltènes, très volumineuses, vers l'interface.

Afin d'optimiser la méthode pour la mesure des asphaltènes, il est nécessaire d'adapter l'huile de référence en choisissant un moins bon solvant que la décaline ou le cyclohexane mais meilleur que l'octane pour assurer une certaine homogénéité du système lors de la mesure. L'utilisation d'huiles de référence telles que le Butyle ou l'Hexyl-cyclohexane devrait sûrement aboutir à des résultats plus probants.

Si la PIT-Slope actuelle échoue à évaluer les propriétés amphiphiles des asphaltènes, d'autres caractérisations liées à leurs solubilités dans différents solvants peuvent tout d'abord aider à décrire leurs propriétés amphiphiles. Le test ASCI peut permettre de rendre compte de différences de solubilité entres les asphaltènes et de les classer vis-à-vis de leurs affinités avec différents mélanges *n*-heptane/toluène [167]. D'autres tests de solubilités tels que celui de Hansen ou de la modélisation moléculaire via le logiciel COSMO-RS peuvent également prédire certaines propriétés amphiphiles des asphaltènes [271,272].

La description des propriétés amphiphiles des asphaltènes passe également par la compréhension de leurs structures. Différentes techniques de détermination structurales sont adaptées à l'étude des asphaltènes tels que l'analyse élémentaire et la RMN. L'analyse élémentaire permet de déterminer le pourcentage en élément simple des asphaltènes à savoir l'hydrogène, le carbone, l'azote et le soufre ainsi que l'oxygène obtenu par différences de masse. Cette analyse renseigne sur la proportion des éléments chimiques constituants les asphaltènes et peut être couplée à l'analyse RMN. En effet, suivant le déplacement chimique des protons (RMN ^{1}H) et des carbones (RMN ^{13}C) composant les molécules d'asphaltènes, il est possible de déterminer la nature aliphatique ou aromatique des fonctions mises en jeu comme indiqué par l'équation 5. Ce pourcentage peut également être calculé à partir de la RMN ^{13}C mais il doit être pris avec prudence vu la plus faible sensibilité de l'analyse carbone [273].

$$\%H_{Aro} = \frac{I_{Aro}}{I_{Aro} + I_{Ali}} \quad et \quad \%H_{Ali} = \frac{I_{Ali}}{I_{Aro} + I_{Ali}} \qquad (IV.5)$$

Le tableau 5 et la figure 23 présentent les descripteurs structuraux permettant de discriminer les asphaltènes des huiles CM et GR. Les résultats des analyses RMN sont disponibles aux annexes 21 et 22. Il est par ailleurs également possible d'estimer la masse molaire approchée des molécules d'asphaltènes via des techniques de RMN-DOSY [274–276].

Tableau IV.5 : Analyse élémentaire des asphaltènes des huiles GR et de CM

Abondance relative (%)	Asphaltènes GR	Asphaltènes CM
Carbone	83,9 (±0,1)	86,9 (±0,2)
Hydrogène	9,6 (±0,1)	8,8 (±0,1)
Azote	1,4 (±0,1)	1,5 (±0,1)
Soufre	1,3 (±0,1)	1,4 (±0,1)
Oxygène (différence de masse)	3,8	1,4

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

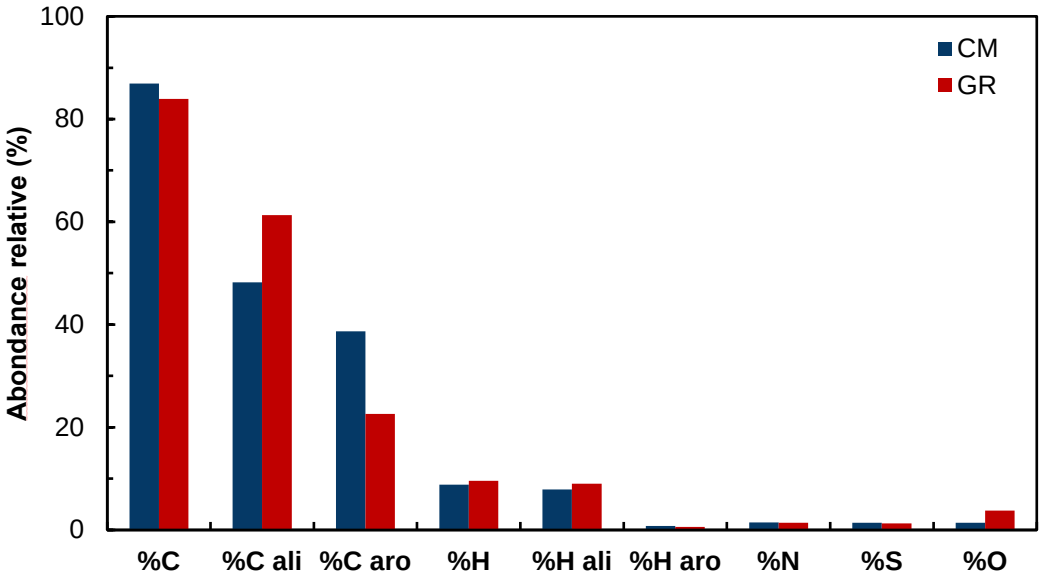


Figure IV.23 : Valeurs couplées des analyses RMN et élémentaire pour les deux types d'asphaltènes étudiés

Ces analyses montrent que les asphaltènes de l'huile CM sont plus aromatiques que ceux du brut GR. Les teneurs en soufre et en azote des deux types d'asphaltènes sont similaires, et ceux de l'huile GR semblent avoir une plus grande teneur en oxygène que ceux de l'huile CM. Cependant, il convient de conclure sur les valeurs de teneur en oxygène avec plus de prudence puisqu'elles sont obtenues par différence de masse sans prendre en compte les possibles métaux emprisonnés au sein des asphaltènes (nickel, vanadium, fer). Les deux analyses sont donc complémentaires et laissent apparaitre certains descripteurs structuraux permettant de discriminer les asphaltènes des deux bruts.

4.3. Extraction et caractérisation physico-chimique du matériau interfacial

Une des études entreprises sur les tensioactifs endogènes du brut a pour objectif de quantifier et d'extraire toutes les molécules pétrolières ayant une affinité pour l'interface. Dans cette optique, on définit le matériau interfacial comme étant cet ensemble de molécules, spécifique à chaque brut et susceptible de se placer à l'interface H/E. De nombreuses méthodes d'extraction du matériau interfacial sont référencées dans la littérature telles que l'isolation par spray en base aqueuse [277–280], par émulsification classique [281–283] ou avec utilisation d'eau lourde [284,285]. La méthode la plus prometteuse jusqu'ici est la « Wet-Silica » développée par Jarvis *et al.* [286,287] et utilisée notamment par Ligiero *et al.* [288,289]. Elle consiste à extraire les molécules retenues sur une couche de silice hydratée par des élutions avec des solvants de polarité croissante. Cette méthode est efficace et facile à mettre en œuvre mais pourrait ne pas être sélective des molécules ayant le plus d'affinité pour l'interface eau/huile qui nous intéresse spécifiquement.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4.3.1. Principe de la méthode d'extraction par microémulsion

Dans ce contexte, une nouvelle méthode d'extraction de ce matériau interfacial est proposée, non plus à travers l'interaction avec la silice hydratée mais par voie microémulsion. En effet, à la formulation optimale, toutes les molécules tensioactives sont concentrées au sein de la phase microémulsion médiane.

Le principe de cette méthode réside dans la formulation d'un système de type WIII avec le tensioactif ultra pur $C_{10}E_4$ utilisé dans le cadre de la PIT-Slope et de la SPI-Slope. La microémulsion médiane qui concentre le $C_{10}E_4$ ainsi que tous les tensioactifs endogènes du brut est ensuite extraite. Cette phase médiane est alors laissée à l'équilibre à basse température (4°C) de manière à former un système WI qui permet de séparer le brut en excès de la phase aqueuse contenant en majorité le $C_{10}E_4$ et les tensioactifs endogènes comme illustré sur la figure 24.

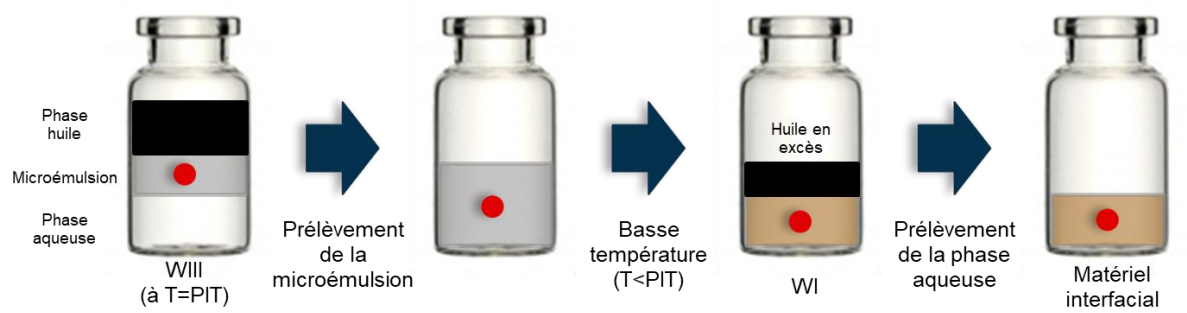


Figure IV.24 : Protocole expérimental d'extraction du matériau interfacial par voie microémulsion

En pratique, le brut pétrolier est dilué à 50wt% avec de la décaline, de manière à favoriser l'obtention du système microémulsion WIII avec le $C_{10}E_4$. La formulation optimale est repérée par expérience de PIT et le système est laissé à l'équilibre à la température optimale jusqu'à obtention du système triphasique recherché. L'extraction a tout d'abord été réalisée sur le brut CM avec et sans Na_2CO_3. Les figures 25 et 26 présentent les caractérisations RMN ^1H et ^{13}C des différentes phases obtenues. Les analyses RMN confirment que le $C_{10}E_4$ est concentré en majorité dans le matériau interfacial (MI) extrait (signal à 3,6 ppm) avec des espèces chimiques du brut (signaux entre 0,5 et 2 ppm). Ces espèces sont considérées comme étant le matériau interfacial du brut qui passe d'une phase à l'autre avec le $C_{10}E_4$ lors des variations de température.

Cependant, ces analyses RMN ne permettent pas d'obtenir d'informations structurales sur les espèces extraites, comme en témoignent les très faibles différences de signal entre le matériau interfacial extrait du brut avec ou sans Na_2CO_3, le brut initial et la phase huile en excès. Dans le but de décrire la structure des espèces extraites, des expériences de caractérisation par spectrométrie de masse de haute résolution (FT-ICR) ont été effectuées sur ce matériau interfacial et seront détaillées par la suite.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

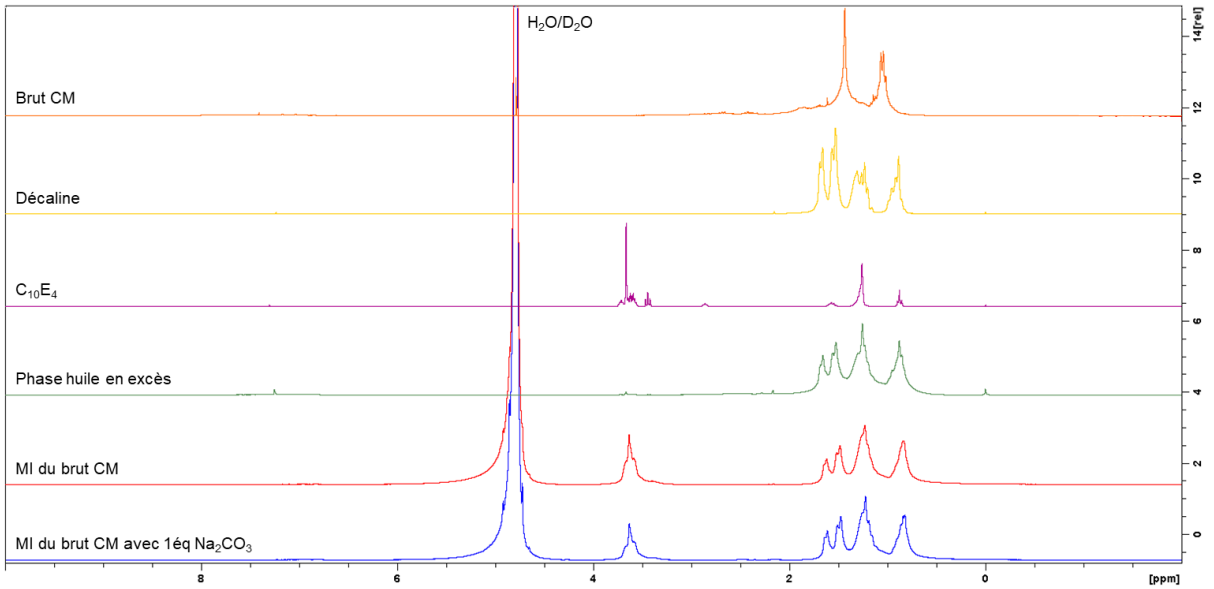


Figure IV.25 : Spectre RMN ^{1}H des différentes phases obtenues durant l'extraction du matériel interfacial par voie microémulsion avec le brut CM en présence et sans Na_2CO_3

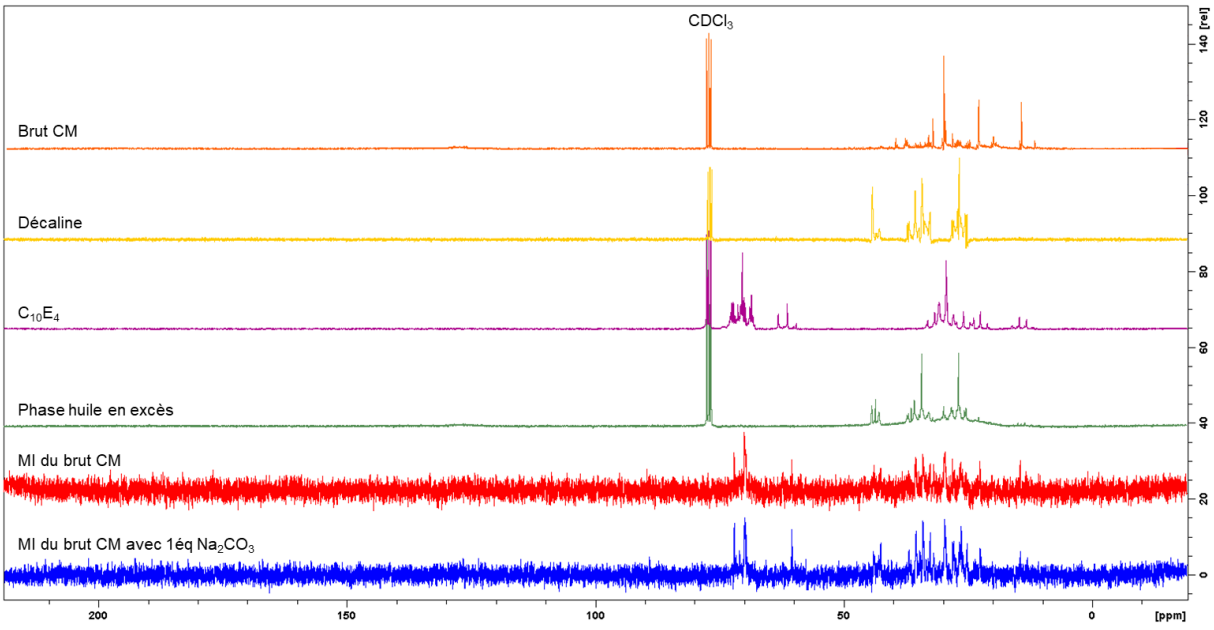


Figure IV.26 : Spectre RMN ^{13}C des différentes phases obtenues durant l'extraction du matériel interfacial par voie microémulsion avec le brut CM en présence et sans Na_2CO_3

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

4.3.2. Variations d'EACN après extraction du matériau interfacial

Comme indiqué précédemment, la mesure de l'EACN permet de rendre compte des propriétés interfaciales des huiles pétrolières. Vu que le matériau interfacial est en grande partie à l'origine des propriétés interfaciales du brut, son extraction doit engendrer une variation non négligeable de l'EACN de l'huile pétrolière avant et après extraction. Cette méthode est d'autant plus pertinente que le système utilisé pour le repérage de la formulation optimale nécessaire à l'extraction est le même que celui utilisé pour la mesure de l'EACN. Notons que la présence de décaline engendre des valeurs d'EACN inférieures à celles déterminées précédemment avec une concentration supposée équivalente entre les huiles avant et après extraction. Les figures 27 et 28 présentent les inversions de phase en température des huiles CM, GR, UM et AK avant et après extraction du MI, avec présence ou non de Na_2CO_3.

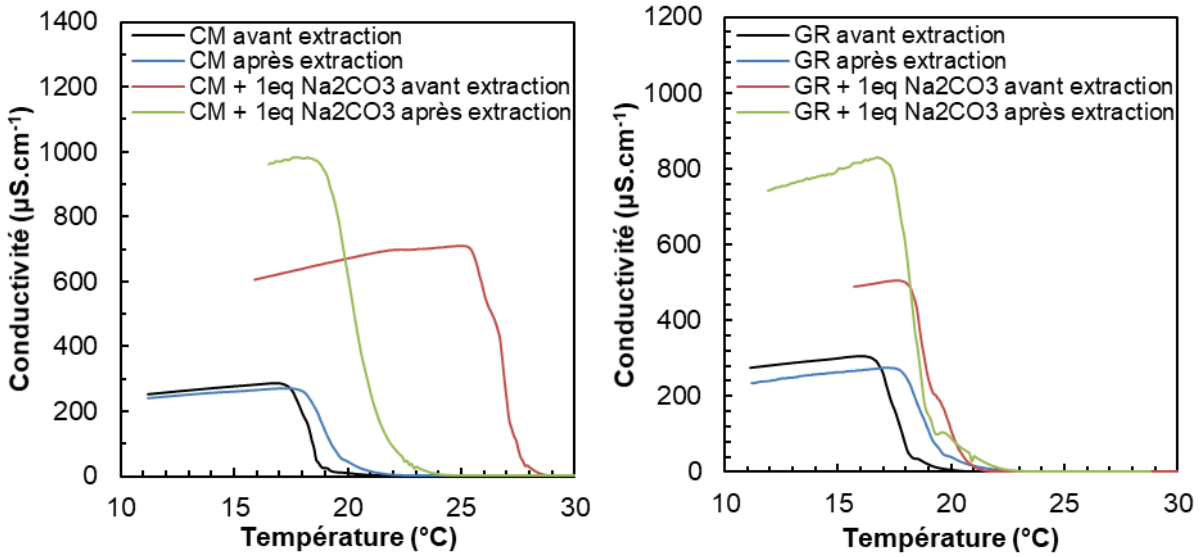


Figure IV.27 : Profils d'inversion de phase en température des huiles CM et GR (avec 50 wt% de décaline en phase huile) avant et après extraction avec ou sans addition de 1éq Na_2CO_3

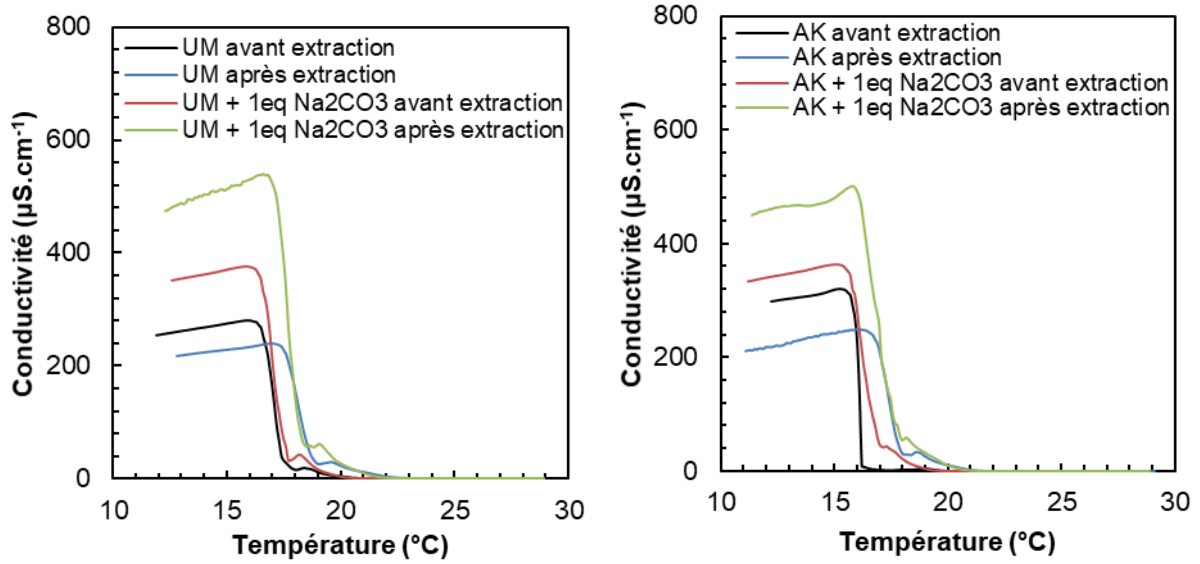


Figure IV.28 : Profils d'inversion de phase en température des huiles UM et AK (avec 50 wt% de décaline en phase huile) avant et après extraction avec ou sans addition de 1éq Na_2CO_3

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Comme indiqué par la figure 27, l'ajout de 1éq de Na_2CO_3 provoque une augmentation de la PIT de 8°C pour le brut CM et de 2°C pour le brut GR, en accord avec la formation de naphténates fortement hydrophiles [184,283,290]. Cet écart de PIT entre les deux bruts résulte d'une proportion en espèces acides plus importante dans le cas du brut CM (1,95 mg $KOH.g^{-1}$ Brut) par rapport au brut GR (0,54 mg $KOH.g^{-1}$ Brut). Sur ce point, pour les bruts UM et AK, hormis l'augmentation du signal de conductivité dû à l'ajout de Na_2CO_3, l'addition de 1éq de Na_2CO_3 ne modifie que très peu la valeur de la PIT du fait de leurs faibles valeurs de TAN (tableau I.3).

Pour les extractions sans ajout de base, la PIT après extraction du matériau interfacial est toujours supérieure à celle avant extraction indiquant que l'interface devient plus hydrophile, et donc que les espèces extraites sont de nature lipophile. Pour les extractions en présence de 1éq de Na_2CO_3, la PIT après extraction est inférieure à celle avant extraction pour les bruts CM et GR. L'interface devient donc plus lipophile du fait de l'extraction des naphténates formés considérés comme fortement hydrophiles. Pour les brut UM et AK, la PIT après extraction reste supérieure à celle avant extraction indiquant que l'hydrophilie des naphténates formés n'est pas suffisante pour contrebalancer la lipophilie des autres espèces extraites. De manière à quantifier l'hydrophilie globale des espèces extraites, il est possible de calculer une variation de EACN, noté ΔEACN, entre l'huile avant et après extraction comme suit :

$$\Delta EACN = EACN_{ap\ ext} - EACN_{av\ ext} \qquad (IV.6)$$

Avec $EACN_{ap\ ext}$ et $EACN_{av\ ext}$ respectivement les EACN des huiles après et avant extraction du matériau interfacial, calculés à partir de la corrélation de la figure 1. Si le ΔEACN est positif, cela signifie que l'interface est plus hydrophile à la suite de l'extraction et donc que les espèces extraites sont de nature lipophile. A l'inverse, si le ΔEACN est négatif, cela indique que l'interface est plus lipophile et donc que les espèces extraites sont plutôt de nature hydrophile. La figure 29 et le tableau 6 présentent les valeurs de ΔEACN pour les 4 huiles pétrolières étudiées avec et sans présence de Na_2CO_3 ainsi que pour une huile pétrolière supplémentaire, nommée DL, qui sera utilisée par la suite pour comparer la méthode d'extraction par voie microémulsion avec celle de la « Wet-Silica ». Pour cette nouvelle huile pétrolière, fortement apparentée au brut CM, seul le ΔEACN sans ajout de base a été calculé, car le TAN étant inconnu, il n'est pas possible d'estimer la quantité de Na_2CO_3 nécessaire pour neutraliser la totalité des acides naphténiques présents.

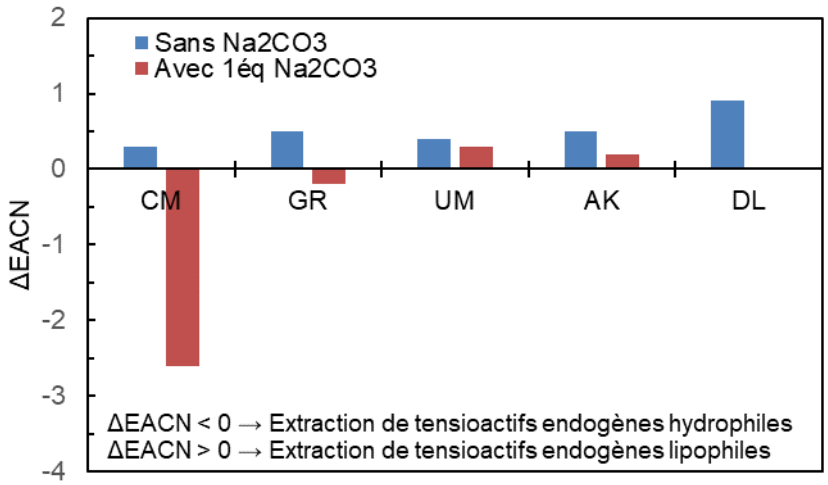


Figure IV.29 : Valeurs de ΔEACN (équation IV.6) pour les 4 huiles pétrolières étudiées avec et sans présence de Na_2CO_3 ainsi que pour l'huile pétrolière DL

© 2020 Tous droits réservés.

Tableau IV.6 : Valeurs de ΔEACN (équation IV.6) pour les 4 huiles pétrolières étudiées avec et sans présence de Na_2CO_3 ainsi que pour l'huile pétrolière DL

Brut	Sans Na_2CO_3			Avec 1éq Na_2CO_3			TAN
	Avant extraction	Après extraction	ΔEACN	Avant extraction	Après extraction	ΔEACN	
CM	5.6	5.9	0.3	9	6.4	-2.6	1.95
GR	5.3	5.8	0.5	5.8	5.6	-0.2	0.54
UM	5.1	5.5	0.4	5.1	5.4	0.3	0.14
AK	4.7	5.2	0.5	4.8	5	0.2	0.3
DL	4.4	5.3	0.9	NM	NM	NM	NM

D'après les données de la figure 29 et du tableau 6, les espèces issues du brut DL sans ajout de Na_2CO_3 sont les plus lipophiles. Dans le cas des autres bruts étudiés, les valeurs positives de ΔEACN indiquent la présence dans les matériaux interfaciaux d'espèces lipophiles ayant une action sur l'interface assez semblable, vu les faibles différences entre les bruts. Dans le cas de l'addition de 1éq de Na_2CO_3, la différence la plus flagrante concerne le brut CM avec une valeur de ΔEACN de -2,6 indiquant l'obtention d'espèces très hydrophiles. Pour le brut GR, la neutralisation des acides naphténiques inverse aussi la balance hydrophile-lipophile des espèces extraites avec une proportion légèrement plus importante d'espèces hydrophiles (ΔEACN = -0,2). Cette évolution est également visible pour les bruts UM et AK mais pour ces bruts, la neutralisation des acides naphténiques ne contrebalance pas l'action des espèces lipophiles à l'interface. La diminution des ΔEACN avec Na_2CO_3 est plus marquée pour le brut AK que pour le brut UM, ce qui est en accord avec la plus faible valeur de TAN du brut UM (voir tableau 6). Les valeurs de ΔEACN déterminées avec ajout de 1éq de Na_2CO_3 dépendent donc fortement du TAN des bruts. La figure 30 montre une diminution linéaire de ΔEACN avec le TAN du brut. Ce résultat montre que le TAN est un descripteur-clé du brut car les propriétés interfaciales dépendent fortement de la proportion de naphténates formés lors de l'ajout d'une base forte (KOH) ou faible (Na_2CO_3).

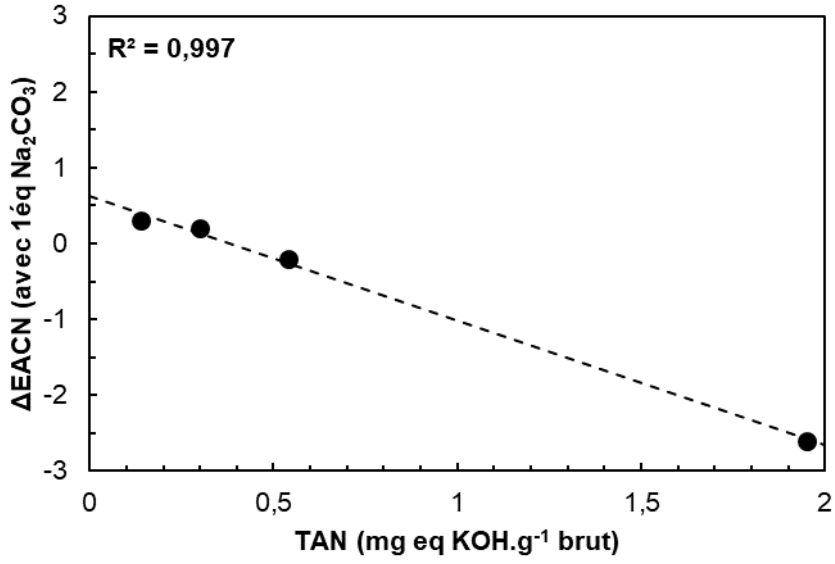


Figure IV.30 : Corrélation linéaire entre le TAN et le ΔEACN (équation IV.6) obtenue avec 1éq Na_2CO_3

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4.3.3. Influence du matériau interfacial sur la stabilité d'émulsions E/H

Les études de stabilité d'émulsions ont été réalisées sur deux bruts différents GR et AK. Des émulsions ont été générées avec l'huile avant et après extraction du matériau interfacial et leur stabilité a été suivie afin de mettre en évidence l'action des tensioactifs endogènes du brut. De manière à réaliser une comparaison représentative, chaque brut a été dilué dans la décaline pour avoir une concentration d'asphaltènes de 1000 ppm en phase huile car ce sont ces tensioactifs endogènes qui sont les plus susceptibles de stabiliser les émulsions E/H [291–294]. La technique d'extraction développée est sélective du matériau interfacial qui est supposé contenir les asphaltènes du fait de leur affinité prononcée pour l'interface [295–297]. En présence des tensioactifs endogènes, on s'attend donc à générer une émulsion stable tandis qu'après extraction du matériau interfacial, la stabilité doit être diminuée. On se place dans des proportions eau/huile qui favorisent la formation d'émulsion E/H (rapports volumiques Huile/Eau 80/20) ainsi que l'action des tensioactifs endogènes avec l'interface [298,299].

Toutes les émulsions ont été générées avec le même protocole. Une mesure de la conductivité du système à la fin de l'émulsification permet de confirmer le type d'émulsion. La stabilité est suivie grâce au Turbiscan AGS de la société Formulaction® (voir partie expérimentale). Le tableau 7 présente les valeurs de conductivité des émulsions formées et les figures 31 et 32 montrent l'évolution de la transmission de lumière (λ=880 nm) en fonction du temps pour les différentes émulsions formées.

Tableau IV.7 : Valeurs de conductivité à la fin de l'émulsification et nature des émulsions formées à partir des bruts GR et AK avant et après extraction du matériau interfacial

Huile	Conductivité	Type d'émulsion
GR avant extraction	0,02 µS.cm^{-1}	E/H
GR après extraction	3,3 mS.cm^{-1}	E/H avec eau libre
AK avant extraction	0,00 µS.cm^{-1}	E/H
AK après extraction	630 µS.cm^{-1}	E/H avec eau libre

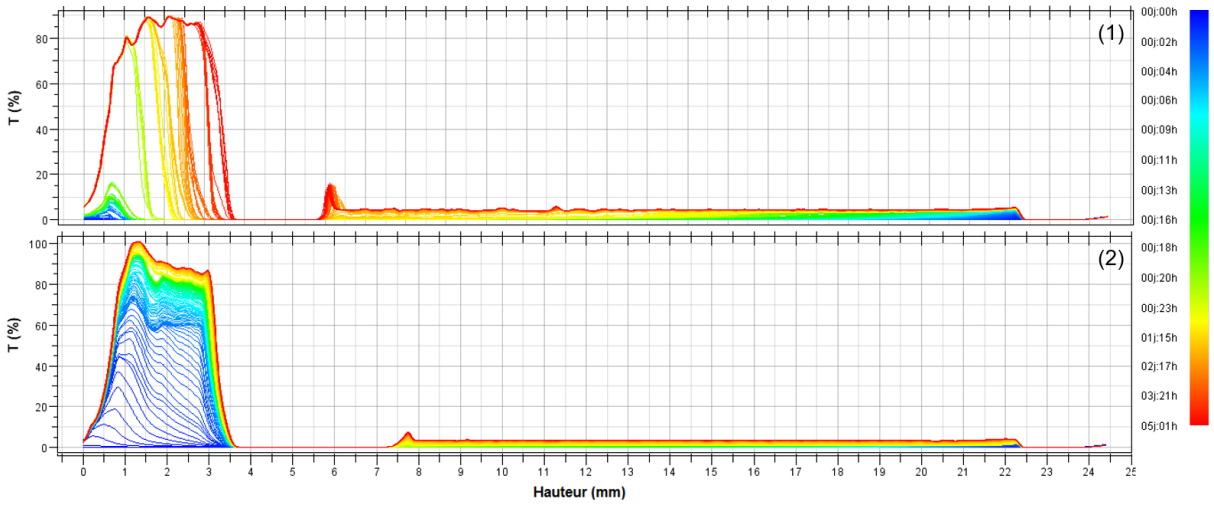


Figure IV.31 : Evolution de la transmission de lumière (λ=880 nm) en fonction du temps pour les émulsions formées à partir de l'huile GR avant (1) et après (2) extraction du matériau interfacial

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

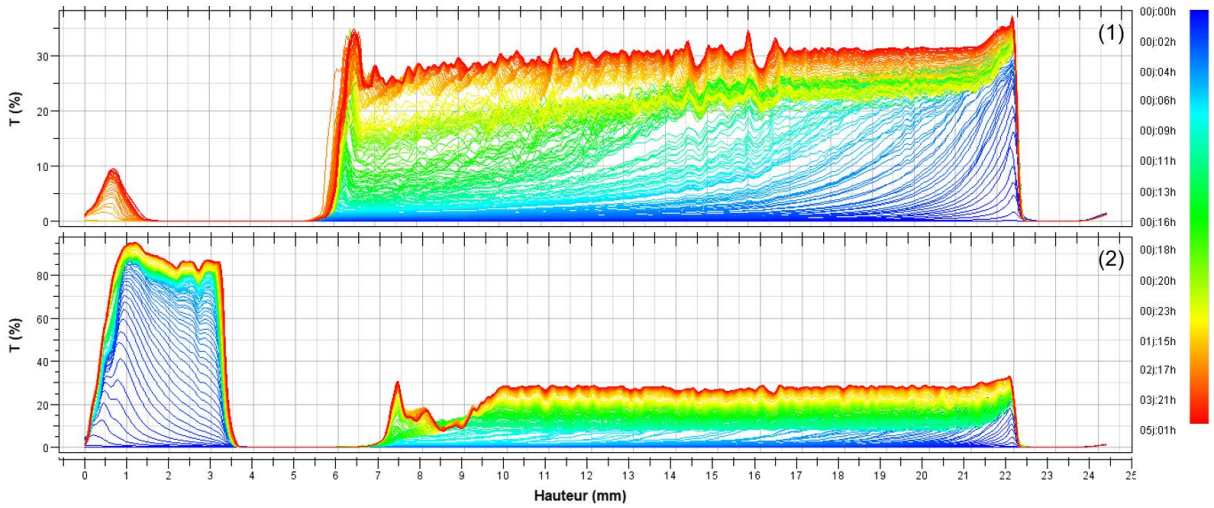


Figure IV.32 : Evolution de la transmission de lumière (λ=880 nm) en fonction du temps pour les émulsions formées à partir de l'huile AK avant (1) et après (2) extraction du matériau interfacial

Les valeurs de conductivité disponibles dans le tableau 7 indiquent que les émulsions formées avant extraction pour les bruts GR et AK sont de nature E/H en accord avec l'action des tensioactifs endogènes globalement lipophiles (figure 29). A la suite de l'extraction, la conductivité de l'émulsion augmente fortement indiquant un passage à des émulsions de type E/H très instable et l'apparition d'une phase aqueuse libre participant à la valeur de conductivité. La stabilité des quatre émulsions formées est montrée par les figures 31 et 32. D'après ces figures, les émulsions avant extraction sont bien plus stables que celles après extraction. En effet, le pourcentage de lumière transmise en fonction du temps dans la partie basse de l'émulsion avant extraction (0 à 4 mm) reste très inférieur à celui de l'émulsion après extraction, ce qui valide l'hypothèse selon laquelle l'extraction du matériau interfacial est sélective aux tensioactifs endogènes du brut. Le signal de transmission élevé dans la partie haute de l'émulsion avec le brut AK est due à sa forte quantité d'asphaltènes qui nécessite une dilution plus importante pour atteindre la concentration de 1000 ppm. La faible stabilité après extraction du matériau interfacial rend compte de la sélectivité et de l'efficacité de l'extraction par voie microémulsion envers les tensioactifs endogènes du brut.

4.4. Apports de la spectrométrie de masse haute résolution à la caractérisation des huiles pétrolières

Dans cette partie, nous avons tenté d'obtenir des informations analytiques sur les huiles et les matériaux interfaciaux pour les corréler aux données physico-chimiques précédentes. Le premier paragraphe rassemble les informations tirées d'analyses chimiques et physiques classiques, tandis que les deux suivants montrent les apports de la spectrométrie de masse haute résolution.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4.4.1. Informations tirées des analyses physiques et chimiques classiques

Les premières données caractéristiques des huiles pétrolières sont la viscosité et la densité à différentes températures, exprimées notamment au travers de la classification API (annexe 1). La densité évolue linéairement avec la température pour toutes les huiles pétrolières étudiées, y compris le condensat. La viscosité suit une loi puissance en fonction de la température, ce qui est en accord la littérature [300–302]. Le brut CM possède les viscosité et densité les plus importantes tandis que le condensat AS possède les densité et viscosité les plus faibles. La figure 33 présente l'évolution de la viscosité des bruts pétroliers étudiés en fonction de leur densité à différentes températures. Cette représentation est intéressante car elle permet de rassembler les huiles étudiées en trois groupes : les bruts GR, UM et AK de densité/viscosité intermédiaires, le brut CM plus lourd et le condensat AS comme hydrocarbure léger. Des informations peuvent également être tirées de l'analyse thermogravimétrique (figure 34).

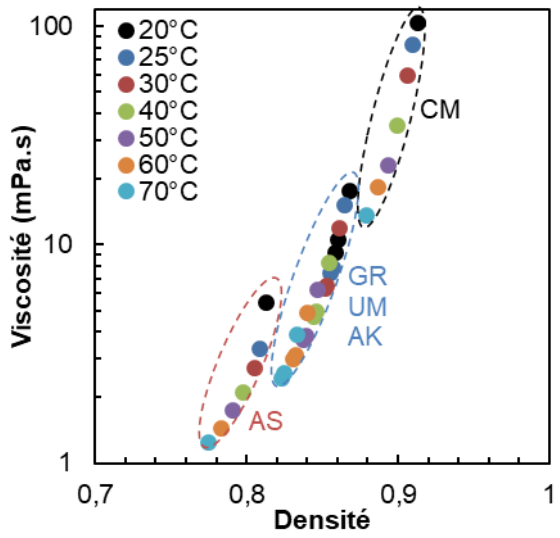


Figure IV.33 : Evolution de la viscosité en fonction de la densité des bruts étudiés à différentes températures

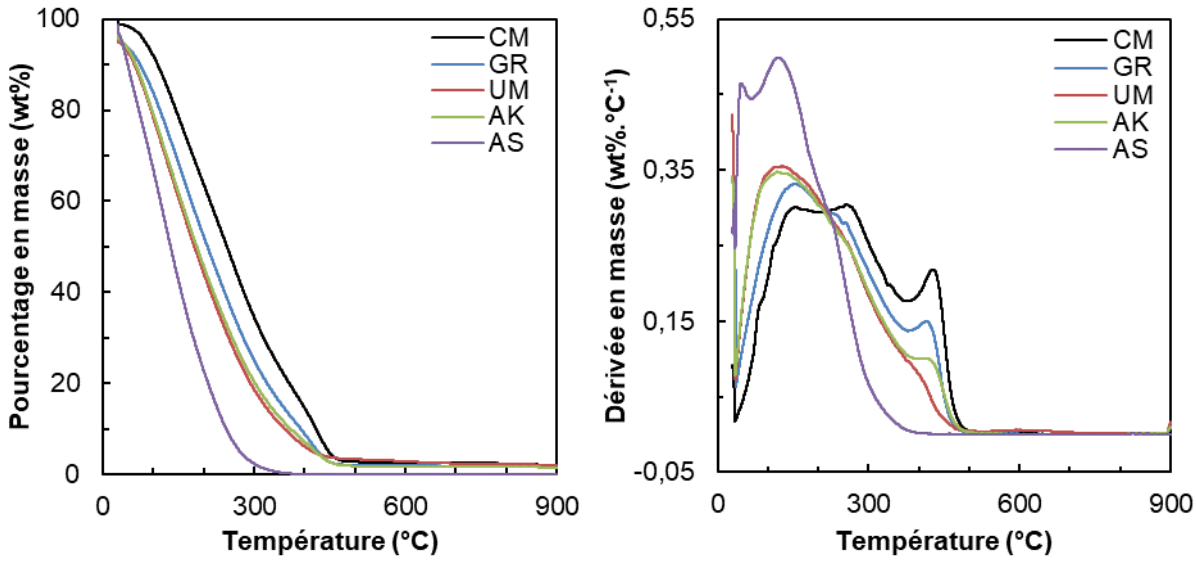


Figure IV.34 : Analyse thermogravimétrique (gauche) et dérivée de la perte de masse (droite) des bruts étudiés

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Globalement, plus le brut est lourd, plus la perte de masse se produit à une température élevée. L'analyse différentielle de la perte de masse permet de renseigner sur les processus mis en jeu (physique ou de dégradation thermique) [303]. Entre 50 et 240°C environ, la dérivée de la perte de masse augmente progressivement, ce qui correspond à la perte des composés les plus volatils, appartenant majoritairement aux fractions saturés et aromatiques. Cette augmentation est sensiblement la même pour tous les bruts mais elle est plus marquée pour le condensat. Dans le cas du brut CM, cette étape d'évaporation est moins marquée indiquant la plus faible présence de composés volatils.

De 240 à 400°C environ, on observe une forte diminution de cette dérivée. Elle est due à une oxydation basse température des composés et à la dégradation des dérivés légers [304]. Ces réactions amènent la formation de dérivés tels que des aldéhydes, des alcools ou des peroxydes d'hydrogène qui sont moins volatils, plus denses et plus visqueux que les composés initiaux [305,306]. Enfin au-delà de 400°C, la dérivée augmente pour donner un maximum identifiable pour les brut CM, GR et AK suivie d'une forte baisse caractéristique d'un procédé d'oxydation à haute température. Ces réactions mettent en jeu les composés oxydés avec les molécules hydrocarbonées pour donner de l'eau ainsi que des oxydes de carbone [305], et sont en grande partie dues à la fraction des résines et des asphaltènes [307]. En effet, ce maximum n'est pas visible dans le cas du condensat AS qui possède une très faible proportion de résines et d'asphaltènes. La figure 35 indique que la valeur de ce maximum est linéairement corrélée avec la proportion en résines et asphaltènes des bruts, au même titre que leur densité est liée avec la valeur de la température de perte de masse à 50wt% par rapport à l'échantillon initial.

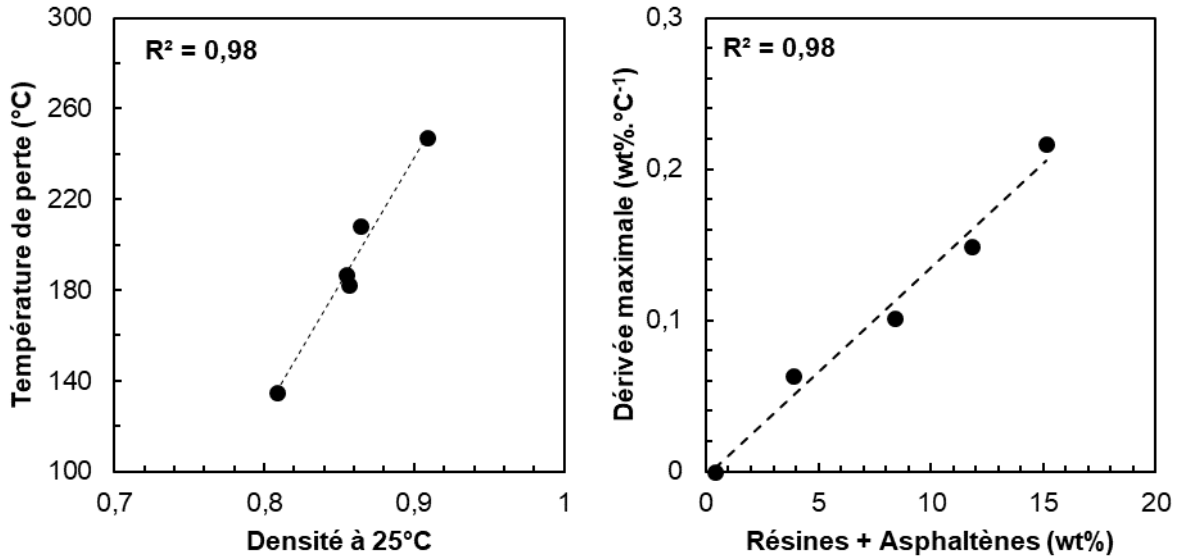


Figure IV.35 : Evolutions linéaires de la température de perte de masse à 50wt% par rapport à l'échantillon initial en fonction de la densité à 25°C (gauche) et de la valeur de dérivée maximale de la perte de masse dans le cas d'une oxydation à haute température en fonction de la proportion de résines et d'asphaltènes des bruts

Nous avons ensuite tenté d'obtenir des informations structurales à partir d'analyses RMN. Les spectres RMN ^1H des bruts sont montrés en figure 36. Le solvant utilisé est le tétrachlorométhane qui ne présente aucun signal de proton résiduel, avec une référence externe de D_2O qui ne perturbe pas l'intégration des signaux imputables aux protons aromatiques des brut pétroliers. Tous les spectres présentent des pics caractéristiques à 1 et 1,4 ppm correspondant aux protons paraffiniques respectivement en position γ ou plus et β de cycles aromatiques [308]. En agrandissant l'échelle (figure 37), il est possible de visualiser d'autres signaux entre 2 et 4,5 ppm indiquant la présence d'hydrogènes paraffiniques ou naphténiques en position α de cycles aromatiques.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La partie des protons aromatiques, située entre 6 et 9 ppm, est également visible avec une très forte proportion de protons liés à des cycles mono-aromatiques entre 6 et 7,2 ppm pour les bruts UM et AK ainsi que pour le condensat AS. Pour les bruts CM et GR, la présence d'un signal résiduel entre 7,2 et 9 ppm renseigne sur la présence d'hydrogènes liés à des cycles poly-aromatiques, potentiellement due à la proportion plus importante de résines et d'asphaltènes pour ces bruts. Notons également la présence de chloroforme $CHCl_3$ résiduel notamment visible dans le cas du brut CM (figure 37) correspondant à une impureté du solvant.

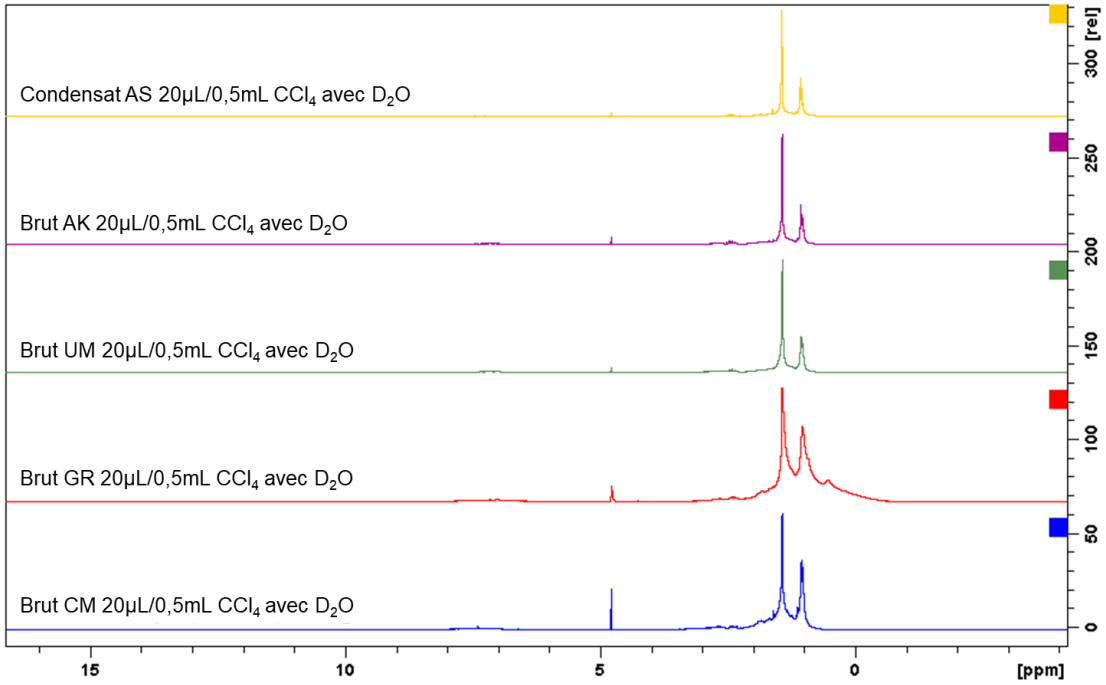


Figure IV.36 : RMN ^1H des différents bruts pétroliers (solvant CCl_4 + réf externe D_2O)

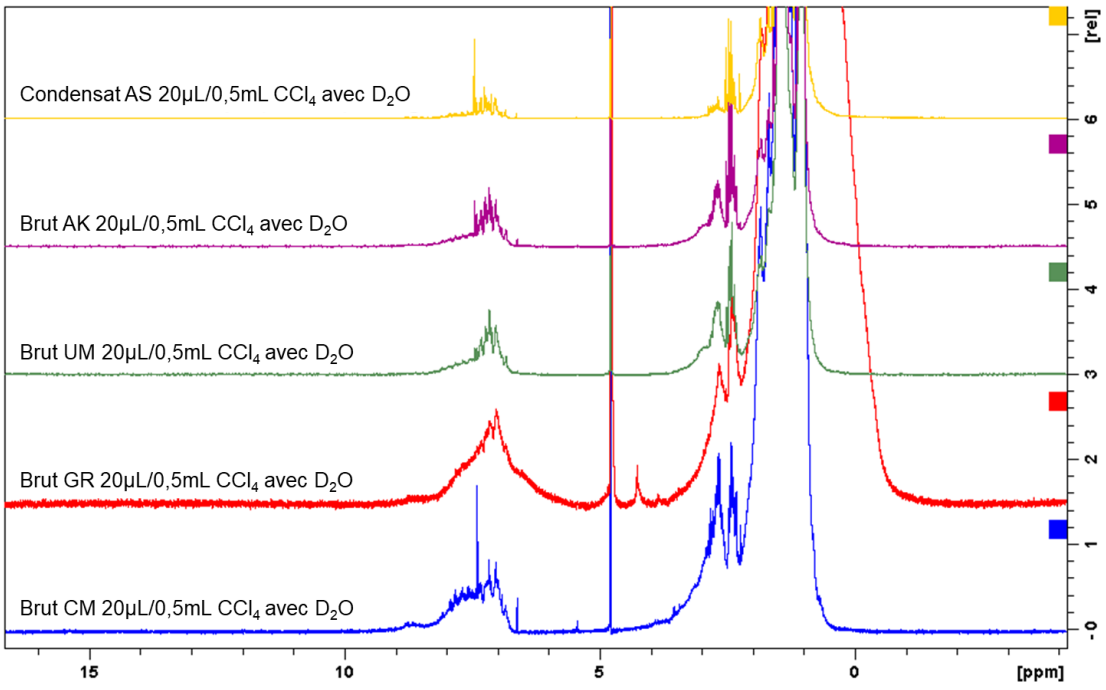


Figure IV.37 : RMN ^1H des différents bruts pétroliers avec agrandissement des signaux aromatiques (solvant CCl_4 + réf externe D_2O)

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

L'étude RMN ^{13}C réalisée avec $CDCl_3$ comme solvant corrobore les évaluations des spectres ^{1}H avec une majorité de signaux dans la zone aliphatique entre 10 et 50 ppm (annexe 23) et aromatique entre 120 et 140 ppm (annexe 24). Comme précédemment avec les asphaltènes, l'intégration des signaux aliphatiques et aromatiques (Annexes 25 à 29) permet d'obtenir le pourcentage molaire en hydrogènes aliphatiques et aromatiques des différents hydrocarbures (Eq. 5). Ce pourcentage est calculable à partir des spectres carbones mais il doit être pris avec prudence à cause d'une sensibilité très inférieure [273]. Les données obtenues sont regroupées dans le tableau 8. Il est intéressant de noter que ces pourcentages molaires sont bien corrélés avec les fractions saturés et aromatiques déterminés par l'analyse SARA, comme présenté en figure 38.

Tableau IV.8 : Pourcentage molaire de carbones et d'hydrogènes aromatiques et aliphatiques des bruts pétroliers étudiés

Brut pétrolier	H_{Aro} (%)	H_{Ali} (%)	C_{Aro} (%)	C_{Ali} (%)
CM	4,7	95,3	9,4	90,6
GR	3,3	96,7	7,6	92,4
UM	4,6	95,4	10,7	89,3
AK	4,8	95,2	10,0	90,0
AS	2,4	97,6	4,6	95,4

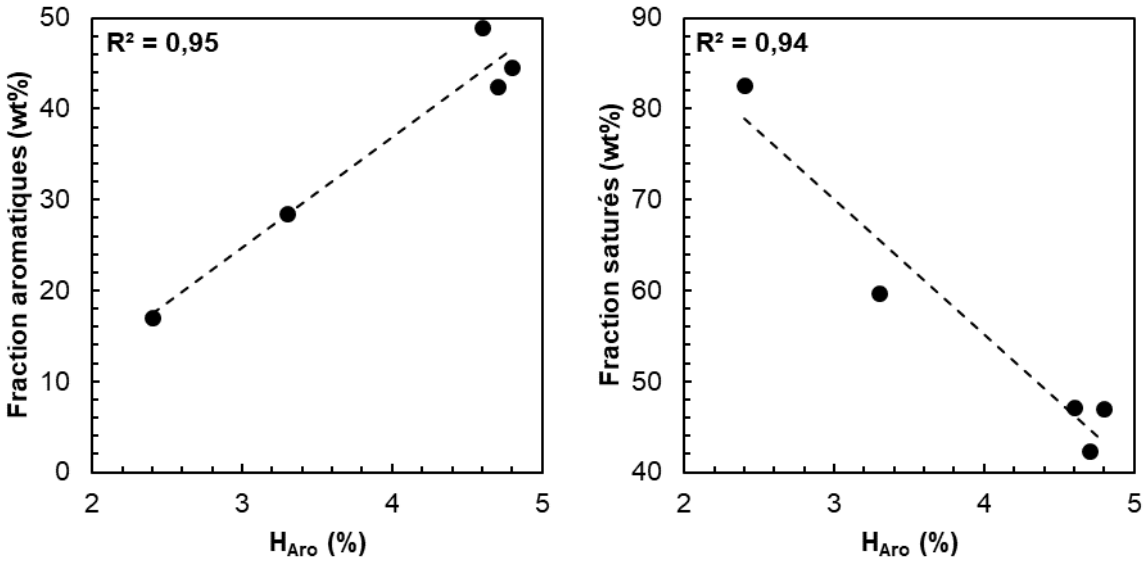


Figure IV.38 : Evolution de la fraction de molécules aromatiques (gauche) et saturées (droite) avec le pourcentage molaire en hydrogène aromatique H_{Aro}

Ces évolutions présentent des déviations, notamment pour les bruts très proches comme UM et AK. Ces déviations sont dues au fait que le pourcentage d'hydrogènes aromatiques d'un brut déterminé par RMN n'est pas spécifique aux molécules aromatiques de la fraction « Aromatique » de l'analyse SARA, mais à l'ensemble des molécules du brut, résines et asphaltènes compris. Ces méthodes RMN permettent néanmoins une assez bonne estimation de la fraction SARA pour des échantillons de brut très différents comme indiqué dans la littérature [309].

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4.4.2. Analyses des huiles pétrolières par spectrométrie de masse (FT-ICR)

Si les analyses physiques et chimiques classiques permettent de décrire le brut de façon globale, il est possible d'obtenir une caractérisation à l'échelle moléculaire par spectrométrie de masse. L'analyse par spectrométrie de masse haute résolution par résonance cyclonique ionique (FT-ICR-MS), est adaptée à l'étude d'échantillons complexes tels que les huiles pétrolières et les fractions extraites (matériaux interfaciaux).

Cette technique d'analyse est basée sur le piégeage et l'excitation des ions sous l'action d'un champ électromagnétique. Les ions sont piégés dans une cellule ICR où ils adoptent un mouvement de rotation de fréquence circulaire proportionnelle au rapport m/z [310]. Le spectre de masse est obtenu via la transformée de Fourier qui convertit le signal temporel acquis en spectre de fréquence proportionnel à la masse [311]. Cette technique est d'intérêt pour l'étude des huiles pétrolières car elle permet d'assigner à chaque molécule analysée sa masse isotopique et donc une formule brute [312].

Les quatre bruts pétroliers étudiés CM, GR, UM et AK ont été analysés par spectrométrie de masse haute résolution FT-ICR avec une source d'ionisation de type APPI+. Cette source permet l'ionisation de toutes les molécules aromatiques du brut par exposition de l'échantillon à des photons UV [74]. Cette méthode d'ionisation est également adaptée aux composés soufrés. Les conditions des analyses sont détaillées dans la partie expérimentale. Les échantillons d'huiles pétrolières ayant été étudiés en suivant, sur un spectromètre possédant les mêmes réglages (Annexes 30 à 33), une analyse quantitative est envisageable.

La figure 39 présente une comparaison de l'intensité relative normalisée des principales familles de molécules des bruts. Ces familles sont définies par le nombre et la nature des hétéro-éléments qui les composent. Par exemple, la famille CHS_1N_1 correspond à toutes les molécules hydrocarbonées possédant un atome de soufre et un atome d'azote, tandis que la famille CHO_2 correspond à toutes les molécules hydrocarbonées contenant deux atomes d'oxygène. La famille CH, quant à elle, regroupe toutes les molécules hydrocarbonées sans aucun hétéro-élément.

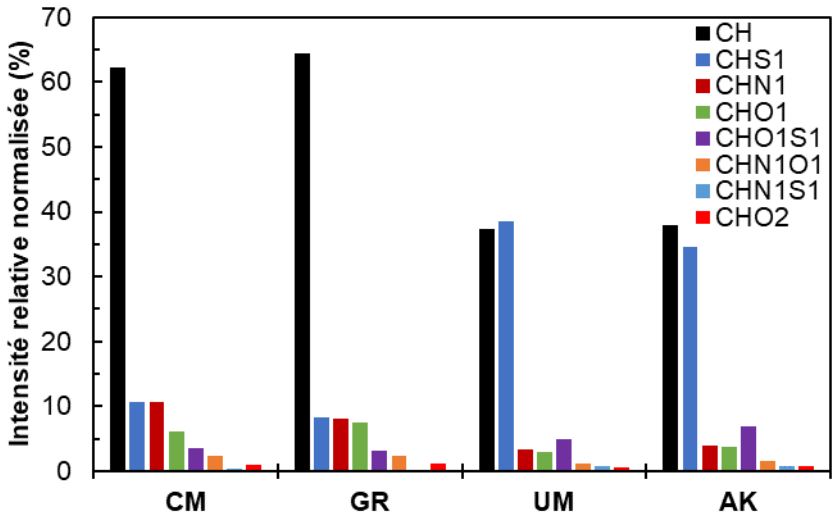


Figure IV.39 : Comparaison de l'intensité relative normalisée pour les principales familles de molécules des bruts par FT-ICR-MS avec une ionisation de type APPI+

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

D'après la figure 39, les bruts CM et GR possèdent une proportion bien plus importante de molécules hydrocarbonées aromatiques par rapport aux restes des familles. Le brut CM possède également une proportion légèrement plus importante de molécules aromatiques soufrées et azotées par rapport au brut GR, qui peut être mise en relation avec sa fraction plus importante de résines. Ces deux bruts apparaissent donc assez similaires en termes de familles chimiques. UM et AK possèdent eux une proportion d'espèces soufrées bien plus conséquentes. Les proportions sont quasiment équivalentes entre ces deux bruts avec une concentration en espèces légèrement plus importante pour la famille CHS_1 dans le cas du brut UM et CHO_1S_1 pour le brut AK. Notons également la faible intensité des molécules de la famille CHN_1S_1 dans tous les bruts qui peut être due à une plus faible concentration ou à des difficultés d'ionisation.

Ces analyses peuvent également mettre en évidence la diversité des espèces de chaque famille, en présentant le nombre d'ions détectés dans chaque groupe, comme présenté dans la figure 40.

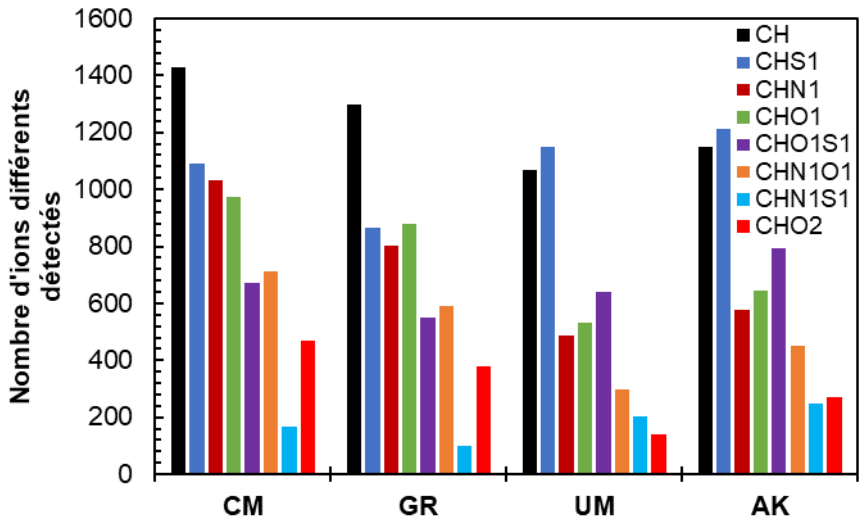


Figure IV.40 : Comparaison du nombre d'ions différents détectés pour les principales familles de molécules des bruts par FT-ICR-MS avec une ionisation de type APPI+

Ce graphique indique par exemple que la famille CH (aromatiques sans hétéroatomes) est très prépondérante pour les bruts CM et GR (figure 39), mais en nombre, elle est constituée de beaucoup moins d'espèces chimiques différentes. En termes de diversité globale, le brut CM possède une distribution d'espèces différentes plus importante que le brut GR, mais qui reste inférieure à celle des bruts UM et AK pour les molécules aromatiques soufrées. Finalement, ces résultats corroborent les analyses de proportion et indiquent que les bruts CM et GR sont très proches structurellement, de la même façon que les bruts UM et AK.

Les résultats de la figure 39 concordent avec les valeurs d'EACN mesurées pour ces bruts (tableau 3). En effet, la proportion de molécules aromatiques soufrées plus importante pour les bruts UM et AK augmente la polarité globale de l'huile et diminuent donc leur EACN par rapport aux huiles CM et GR. Pour décrire structurellement les espèces, il est également possible de visualiser la distribution de chaque famille dans des diagrammes « double-bond equivalent » comme présenté sur la figure 41 pour la famille CH. Dans ce diagramme, chaque molécule détectée est représentée par un point, avec pour abscisse son nombre de carbones et pour ordonnée, son nombre d'insaturations. Le nombre d'insaturations dépend du nombre de doubles liaisons ou de cycles saturés (une insaturation) et aromatiques (4 insaturations dans le cas d'un cycle benzénique).

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La majeure partie de la distribution du brut CM est composée de molécules hydrocarbonées aromatiques ayant un DBE entre 8 et de 11 et un nombre de carbones entre 16 et 28. Dans le cas du brut GR, cette zone de forte distribution se réduit avec un DBE compris entre 7 et 9 et un nombre de carbones entre 12 et 28. Les bruts CM et GR possèdent donc des hydrocarbures de longueurs de chaine similaires mais avec une aromaticité plus prononcée pour le brut CM par rapport à GR. Cette distribution se réduit encore davantage pour le brut UM avec un DBE allant de 7 à 8 et un nombre de carbones compris entre 14 et 18. Enfin pour le brut AK, on peut remarquer la présence de deux clusters de forte distribution. Le premier est analogue à ceux des autres bruts avec un nombre de carbones entre 12 et 28 et un DBE allant de 7 à 11. Le second est situé dans le bas du diagramme avec un nombre de carbones allant de 16 à 28 et un DBE de 4. Ce dernier cluster correspond à une concentration importante de molécules mono-aromatiques allant des isomères du décyl-benzène au docosyl-benzène avec une forte proportion d'isomères de l'hexadécyl-benzène. Le brut AK possède donc une fraction de molécules hydrocarbonées mono-aromatiques plus importante que les autres bruts pour lesquels la composition est principalement di-aromatique. Notons également la faible présence visible de composés mono-aromatiques analogues au brut AK dans le cas du brut UM. Cette plus forte proportion de molécules mono-aromatiques des bruts AK et UM par rapport aux huiles CM et GR est aussi une explication de leurs plus faibles valeurs d'EACN.

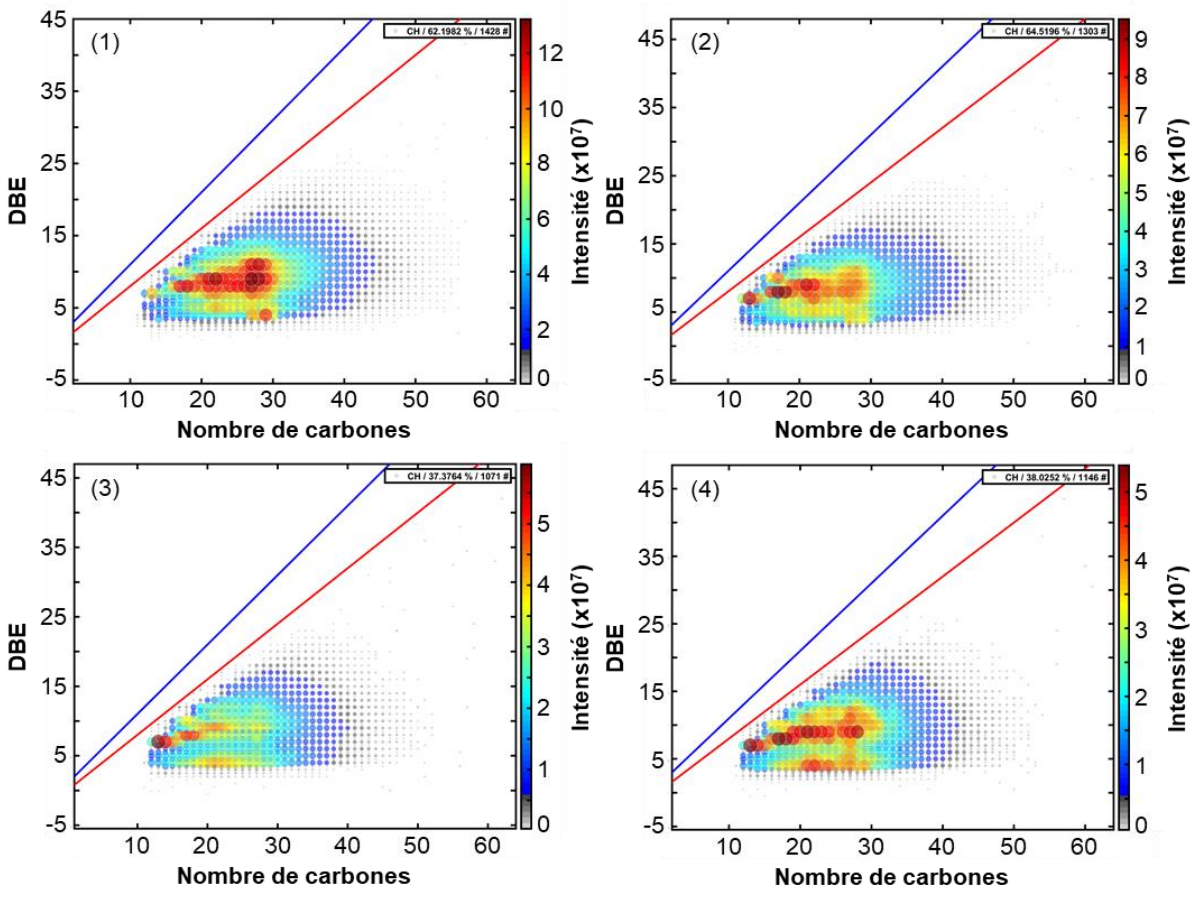
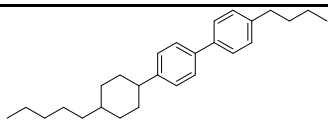
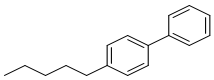
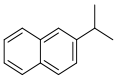
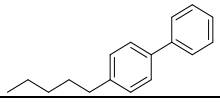
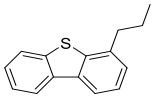
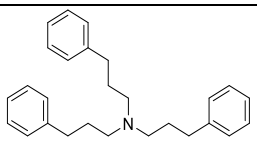
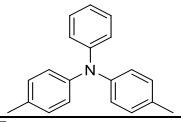
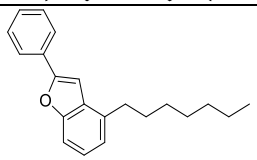
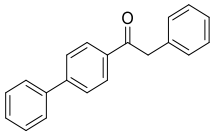
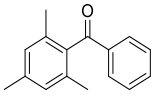
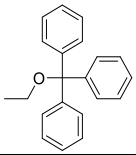


Figure IV.41 : Diagramme « Double-bond equivalent » de la famille CH pour les bruts CM (1), GR (2), UM (3) et AK (4) étudiés par FT-ICR-MS avec ionisation de type APPI+. Les lignes bleue et rouge correspondent respectivement à la limite de planéité pour les molécules non aromatiques et aromatiques

A partir des diagrammes DBE vs nombre de carbones pour les autres familles de molécules CHS_1, CHN_1 et CHO_1 (Annexes 34 à 36), il est possible de déterminer les formules brutes des espèces les plus présentes dans chaque famille comme présenté dans le tableau 9.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau IV.9 : Formules brutes majoritaires pour chaque famille de molécules et chaque brut étudié

Type de structure	Huile pétrolière	Formule majoritaire	m/z	Structure possible†
CH	CM	$C_{27}H_{38}$	362.296798	
	GR	$C_{17}H_{20}$	224.155972	
	UM	$C_{13}H_{14}$	170.109029	
	AK	$C_{17}H_{20}$	224.155965	
CHS_1	CM GR UM AK	$C_{15}H_{14}S$	226.081092	
CHN_1	CM GR	$C_{27}H_{33}N$	371.260787	
	UM AK	$C_{20}H_{19}N$	273.151198	
CHO_1	CM	$C_{21}H_{24}O$	292.182181	
	GR	$C_{20}H_{16}O$	272.119581	
	UM	$C_{16}H_{16}O$	224.119582	
	AK	$C_{21}H_{20}O$	288.150859	

† *: Structure chimique possible obtenue avec la base de données ChemSpider*

Le tableau 9 indique que certaines molécules majoritaires sont présentes dans les différents bruts, ce qui est le signe d'une base de molécules communes. C'est particulièrement le cas pour la famille CHS_1 où le composé $C_{15}H_{14}S$ est le composé majoritaire pour tous les bruts étudiés. Cette observation est également valable pour la famille CHN_1 où les composés $C_{27}H_{33}N$ et $C_{20}H_{19}N$ sont respectivement les molécules majoritaires des bruts CM et GR ainsi que des bruts UM et AK. La comparaison des familles CH et CHO_1 pour les différents bruts amène à des composés majoritaires différents. Enfin la distribution des espèces dans le cas des familles CHS_1 et CHN_1 est assez similaire entre les bruts UM et AK (Annexes 34 et 35) indiquant de grandes similitudes de compositions déjà remarquées lors des précédentes analyses ATG et RMN.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4.4.3. Analyses des matériaux interfaciaux par spectrométrie de masse (FT-ICR-MS)

Les matériaux interfaciaux (MI) extraits par voie microémulsion ont été analysés par spectrométrie de masse FT-ICR avec une ionisation par électro-spray négative (ESI-). Cette technique permet l'ionisation de toutes les molécules pouvant perdre facilement des protons tels que les acides naphténiques par exemple. Les données opératoires des analyses sont disponibles dans la partie expérimentale. Ces analyses permettent de déterminer la proportion des différentes familles chimiques au sein des matériaux interfaciaux extraits comme présenté sur la figure 42.

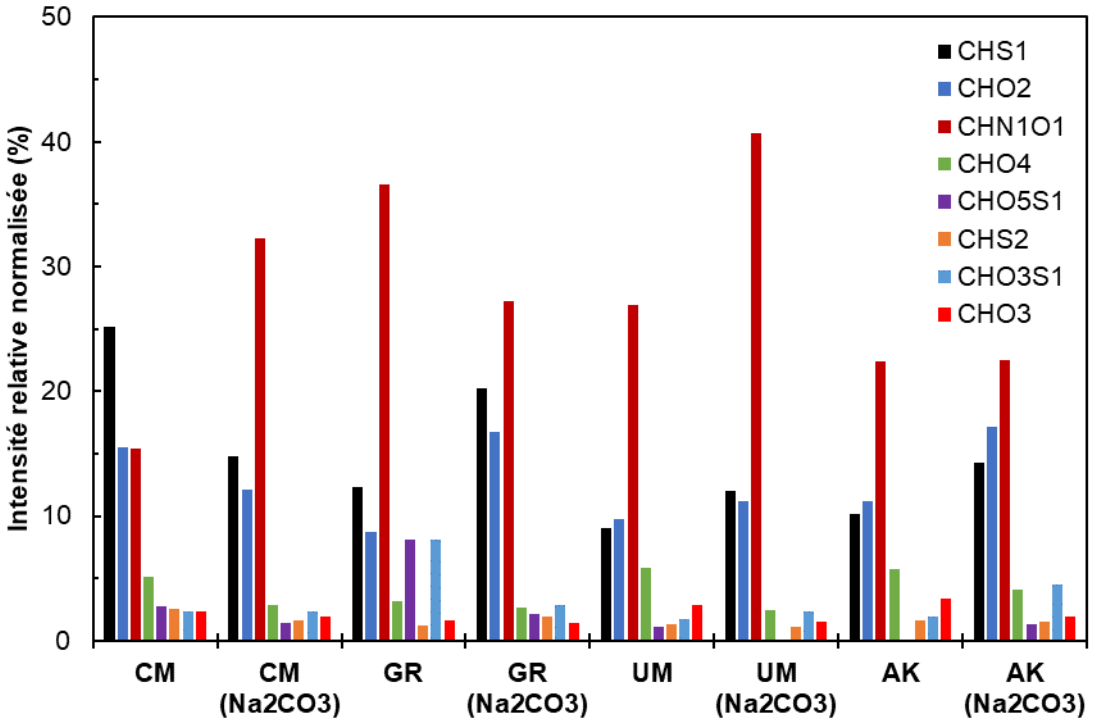


Figure IV.42 : Proportion des différentes familles chimiques au sein des matériaux interfaciaux des bruts extraits par voie microémulsion

Les matériaux interfaciaux extraits des bruts sans ajout de base présentent tous une proportion importante de molécules de la famille CHN_1O_1 sauf pour le brut CM où la famille CHS_1 est prépondérante. Dans le cas de l'ajout de 1éq de Na_2CO_3, la répartition d'espèces chimiques est très variable d'un brut à l'autre. On observe une augmentation nette des molécules de la famille CHN_1O_1 pour les bruts CM et UM. Dans le cas du brut AK, la proportion reste stable à l'inverse du brut GR où cette proportion est fortement diminuée au profit des familles de molécules CHS_1 et CHO_2. La proportion de la famille CHO_2 augmente également avec l'ajout de base sauf pour le brut CM pour lequel une légère diminution est observée. L'augmentation de la proportion de la famille CHO_2 en présence de base semble logique puisqu'elle contient en grande majorité les acides naphténiques qui deviennent fortement hydrophiles une fois neutralisés. Ces résultats sont donc en accord avec les mesures de différence d'EACN réalisées précédemment du fait d'une proportion plus importante d'espèces hydrophiles au sein du matériau interfacial (en considérant les familles CHN_1O_1 et CHO_2) suite à l'ajout de base. Pour mieux visualiser les différences entre les acides naphténiques des bruts, les distributions des molécules de la famille CHO_2 sont comparées, en présence ou en absence de 1éq de Na_2CO_3. Les figures 43 à 46 présentent les cartographies DBE en fonction du nombre de carbones obtenues.

© 2020 Tous droits réservés.

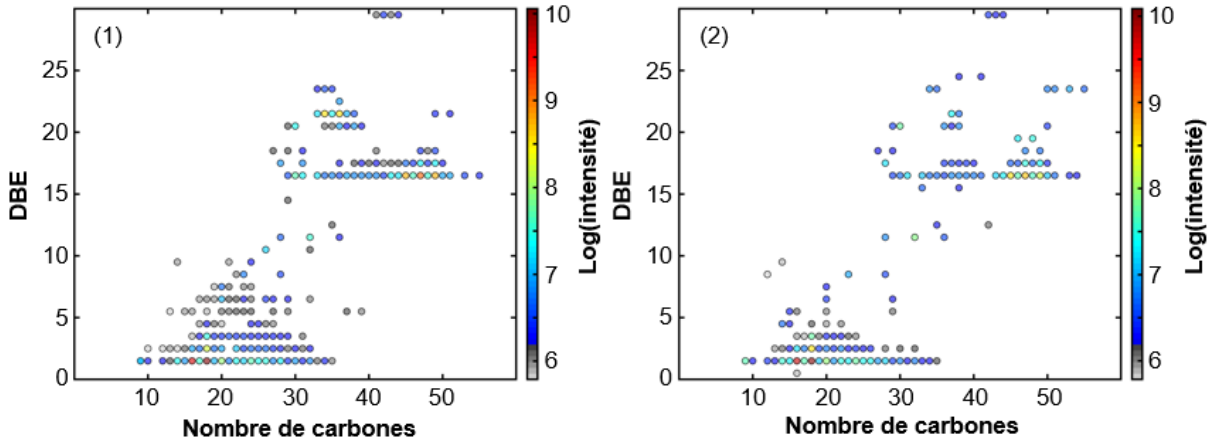


Figure IV.43 : Distribution de la famille de molécules CHO_2 composant le matériau interfacial du brut CM sans (1) et avec ajout de 1éq de Na_2CO_3 (2)

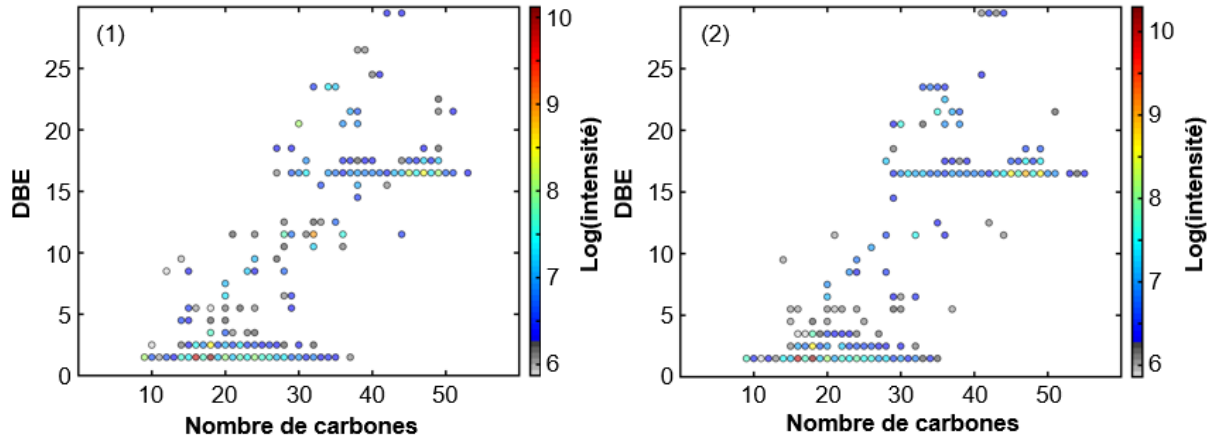


Figure IV.44 : Distribution de la famille de molécules CHO_2 composant le matériau interfacial du brut GR sans (1) et avec ajout de 1éq de Na_2CO_3 (2)

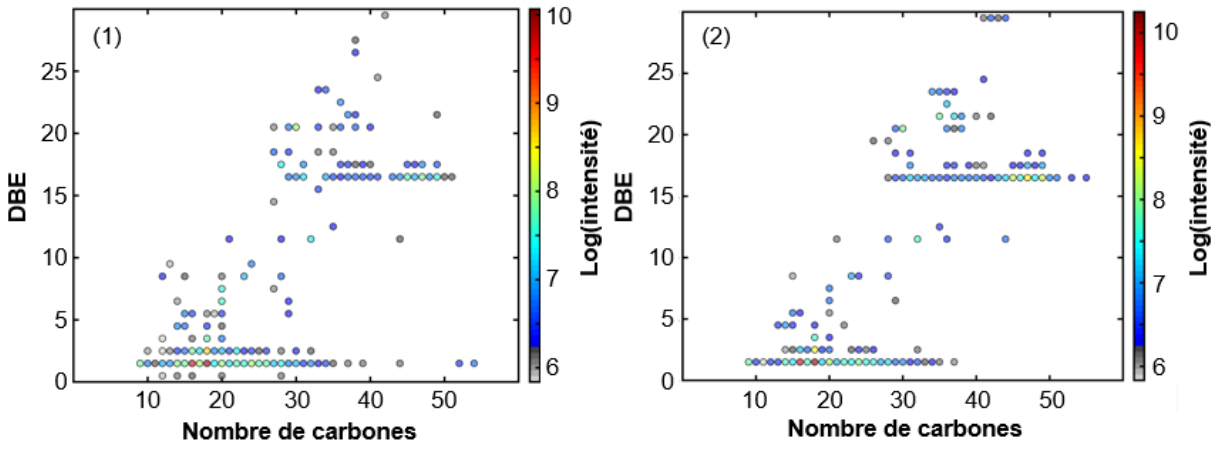


Figure IV.45 : Distribution de la famille de molécules CHO_2 composant le matériau interfacial du brut UM sans (1) et avec ajout de 1éq de Na_2CO_3 (2)

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

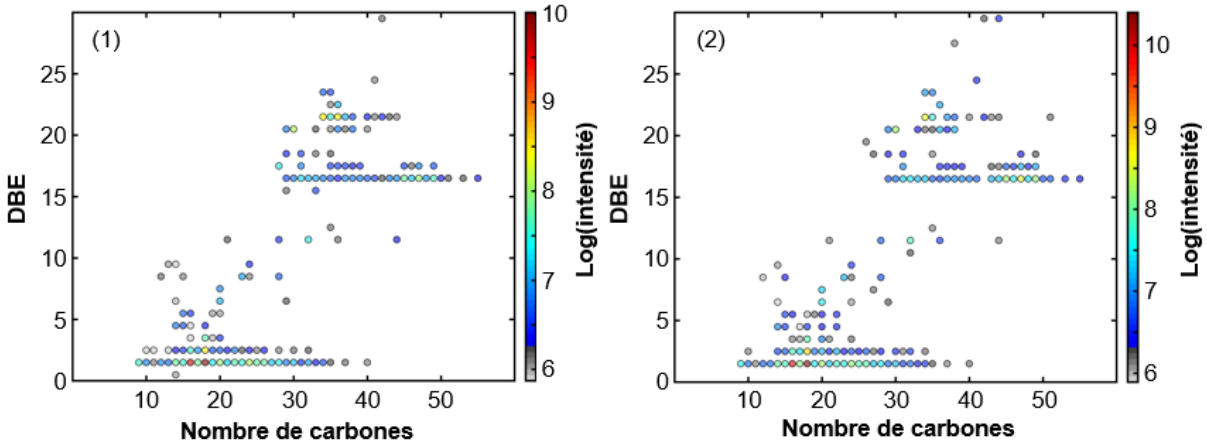


Figure IV.46 : Distribution de la famille de molécules CHO_2 composant le matériau interfacial du brut AK sans (1) et avec ajout de 1éq de Na_2CO_3 (2)

De manière générale, les distributions présentent toujours deux clusters principaux de molécules. Le premier est localisé dans la partie basse du graphique avec 10 à 30 atomes de carbones et un DBE variant de 1 à 5. Ce premier cluster correspond aux molécules les plus hydrophiles du matériau interfacial qui s'apparentent à des acides carboxyliques linéaires ou faiblement aromatiques. Le second cluster concerne les molécules les plus lipophiles car elles sont situées dans la partie haute du diagramme avec un nombre de carbones entre 30 et 50 et un DBE très élevé allant de 16 à 24. Ces molécules sont donc apparentées à des acides carboxyliques fortement encombrés et aromatiques, sûrement très proches de la structures des asphaltènes [263,313,314]. La présence de ces molécules fortement lipophiles dans les matériaux interfaciaux résulte probablement d'actions synergiques comme celles déjà observées dans la littérature entre des asphaltènes et des acides carboxyliques linéaires [315–317].

Malgré ces similitudes, ces représentations confirment que chaque matériau interfacial possède sa propre spécificité vis-à-vis de l'ajout de base. La figure 43 montre que le matériau interfacial du brut CM présente une perte des molécules ayant un DBE entre 5 et 10 et un nombre de carbones entre 15 et 35 avec l'ajout de base. Cette perte est en accord avec la proportion moins importante de molécules de la famille CHO_2 suite à l'ajout de base (figure 42). Pour les bruts GR et AK, les figures 44 et 46 indiquent une distribution plus fournie du cluster hydrophile de faible DBE suite à l'ajout de base qui est également corroboré par les proportions plus importantes de la famille CHO_2 (figure 42). Dans le cas du brut UM, les distributions indiquées par la figure 45 sont assez similaires suivant l'ajout ou non de 1éq de Na_2CO_3 avec de faibles variations concernant des molécules d'hydrophilie intermédiaires ayant un DBE entre 6 et 16 et un nombre de carbones entre 20 et 40. Cette forte similitude de distribution se traduit par de plus faibles variations de la proportion des molécules de la famille CHO_2 du brut UM par rapport à celles des autres huiles pétrolières.

Notons également la forte proportion de deux molécules particulières se retrouvant dans tous les matériaux interfaciaux extraits ayant un DBE de 1 et respectivement 16 et 18 atomes de carbones. Ces deux molécules correspondent aux acides palmitique et stéarique qui sont souvent considérés comme des contaminants issus du matériau plastique utilisé lors de l'extraction [318,319]. La proportion importante de ces deux molécules n'est donc pas à prendre en compte dans la distribution des espèces des matériaux interfaciaux des bruts. Ces différentes distributions permettent de retrouver la structure des molécules les plus présentes au sein des principales familles chimiques composant les matériaux interfaciaux extraits. Le tableau 10 présente les formules brutes des molécules prépondérantes pour la famille CHO_2 de chaque matériau interfacial extrait en présence ou pas de 1éq de Na_2CO_3.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau IV.10 : Formules brutes des molécules prépondérantes pour la famille CHO_2 de chaque matériel interfacial extrait suivant l'ajout ou non de 1éq de Na_2CO_3. Le ratio d'intensité est calculé par rapport à l'ensemble des espèces présentes au sein de la famille CHO_2

Ajout de base	Huile pétrolière	Formule majoritaire	DBE	Rapport m/z	Ratio d'intensité (%)
Sans Na_2CO_3	CM	$C_{47}H_{63}O_2$	16	659,484188	1,20
		$C_{49}H_{67}O_2$	16	687,515523	0,56
		$C_{45}H_{59}O_2$	16	631,453075	0,56
	GR	$C_{32}H_{43}O_2$	11	459,32684	0,37
		$C_{47}H_{63}O_2$	16	659,484178	0,12
		$C_{45}H_{59}O_2$	16	631,452904	0,07
	UM	$C_{30}H_{21}O_2$	20	413,155501	0,10
		$C_{24}H_{47}O_2$	1	367,358347	0,09
		$C_{17}H_{33}O_2$	1	269,248488	0,09
	AK	$C_{34}H_{27}O_2$	21	467,20261	0,24
		$C_{36}H_{31}O_2$	21	495,233943	0,24
		$C_{30}H_{21}O_2$	20	413,155446	0,12
Avec 1éq Na_2CO_3	CM	$C_{47}H_{63}O_2$	16	659,484408	4,21
		$C_{45}H_{59}O_2$	16	631,453173	0,26
		$C_{49}H_{67}O_2$	16	687,515458	0,13
	GR	$C_{47}H_{63}O_2$	16	659,48422	0,52
		$C_{45}H_{59}O_2$	16	631,452933	0,25
		$C_{49}H_{67}O_2$	16	687,515396	0,22
	UM	$C_{47}H_{63}O_2$	16	659,484125	0,19
		$C_{45}H_{59}O_2$	16	631,452814	0,10
		$C_{49}H_{67}O_2$	16	687,515289	0,09
	AK	$C_{34}H_{27}O_2$	21	467,202634	0,25
		$C_{47}H_{63}O_2$	16	659,484037	0,19
		$C_{20}H_{39}O_2$	1	311,295697	0,11

Le tableau 10 montre que l'ajout de Na_2CO_3 contribue à augmenter la proportion de l'acide naphténique majoritaire au sein de la famille CHO_2 (augmentation du ratio d'intensité). On peut également remarquer que certains acides naphténiques sont communs à différents matériaux tels que $C_{47}H_{63}O_2$, $C_{49}H_{67}O_2$ ou $C_{45}H_{59}O_2$ et sont majoritairement présents au sein de ceux obtenus après ajout de base. Cela indique que certaines espèces sont préférentiellement neutralisées et présentes naturellement au sein du matériau interfacial. Sur ce point, la différence de ratio d'intensité de l'acide naphténique prépondérant de chaque brut suivant l'ajout ou non de base évolue dans le même sens que la différence de ΔEACN présenté en figure 26. Cette observation ne peut être réalisée que de manière qualitative car les molécules de la famille CHO_2 ne sont pas les seules à influencer les propriétés d'interface du matériau interfacial. En effet, la présence non négligeable de molécules soufrées (familles CHO_3S_1 et CHO_5S_1) indiqué par la figure 42 peut également grandement influencer les propriétés traduites par le ΔEACN.

Il faut également souligner que l'ionisation négative ne révèle pas certaines familles qui peuvent jouer un rôle à l'interface, comme les molécules des familles CHN_1 et CHN_2 par exemple. Pour estimer la présence de ces espèces au sein des matériaux interfaciaux, des analyses par électro-spray en ionisation positive (ESI+) ont été réalisées sur les huiles pétrolières avant et après extraction (figure 47). Une analyse plus fine peut aussi être envisagée en comparant les distributions des espèces de chaque famille chimique comme présentée en annexe 37 pour le brut CM avec la famille CHN_1.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

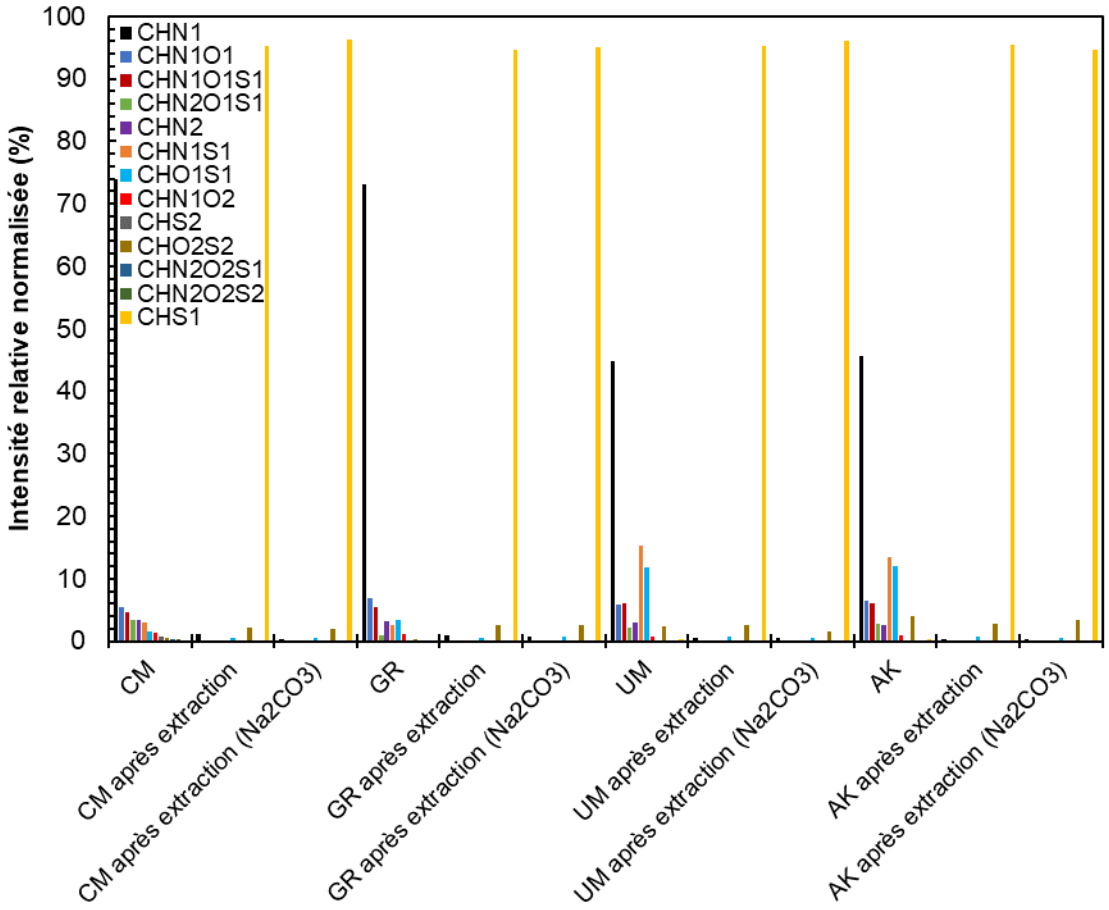


Figure IV.47 : Comparaison de la proportion des différentes familles détectées par ESI+ entre les huiles pétrolières avant et après extraction sans et avec 1éq Na_2CO_3

La figure 47 montre clairement qu'une grande majorité des molécules de la famille CHN_1 est extraite dans le matériau interfacial quelle que soit l'huile pétrolière considérée. En effet, l'intensité relative de cette famille devient quasiment nulle après l'extraction. Il en va de même pour les espèces des autres familles azotées. A l'inverse, les familles soufrées CHS_1 et CHS_2 restent dans l'huile après extraction indiquant une faible affinité de ces espèces pour l'interface. Par ailleurs, la proportion des différentes familles ne varie quasiment pas entre les huiles après extraction avec et sans ajout de Na_2CO_3. Cette absence de variation est tout à fait logique car l'ajout de base va préférentiellement impacter les molécules acides (figure 39) et aura une action négligeable sur les molécules basiques qui sont visibles par ESI+.

En conclusion, les analyses par FT-ICR montrent que les matériaux interfaciaux sont enrichis en espèces azotés et oxygénées, incluant les acides naphténiques. La distribution des molécules au sein du matériau interfacial se partage entre des molécules de faibles DBE et nombre de carbones a priori plutôt hydrophiles, et forts DBE et nombre de carbones, a priori plutôt lipophiles. L'action conjointe de toutes ses molécules à l'interface résulte de l'activité interfacial du brut facilement quantifiable par mesure du ΔEACN (figure 29).

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4.4.4. Comparaison des méthodes d'extraction du matériau interfacial

La littérature référence de nombreuses méthodes d'extraction du matériau interfacial [277–285], la dernière en date étant celle dite de la « Wet-Silica » [286,287]. Cette méthode est présentée comme la plus efficace pour isoler les molécules ayant une affinité pour l'interface. Nous avons voulu comparer les matériaux interfaciaux extraits de l'huile DL par voie Wet-Silica et par voie microémulsion. Les analyses ont été réalisées par FT-ICR-MS en mode ESI-. La figure 48 montre les proportions des différentes familles chimiques isolées par ces analyses et l'annexe 38 renseigne sur le nombre d'espèces chimiques différentes détectées pour chaque famille.

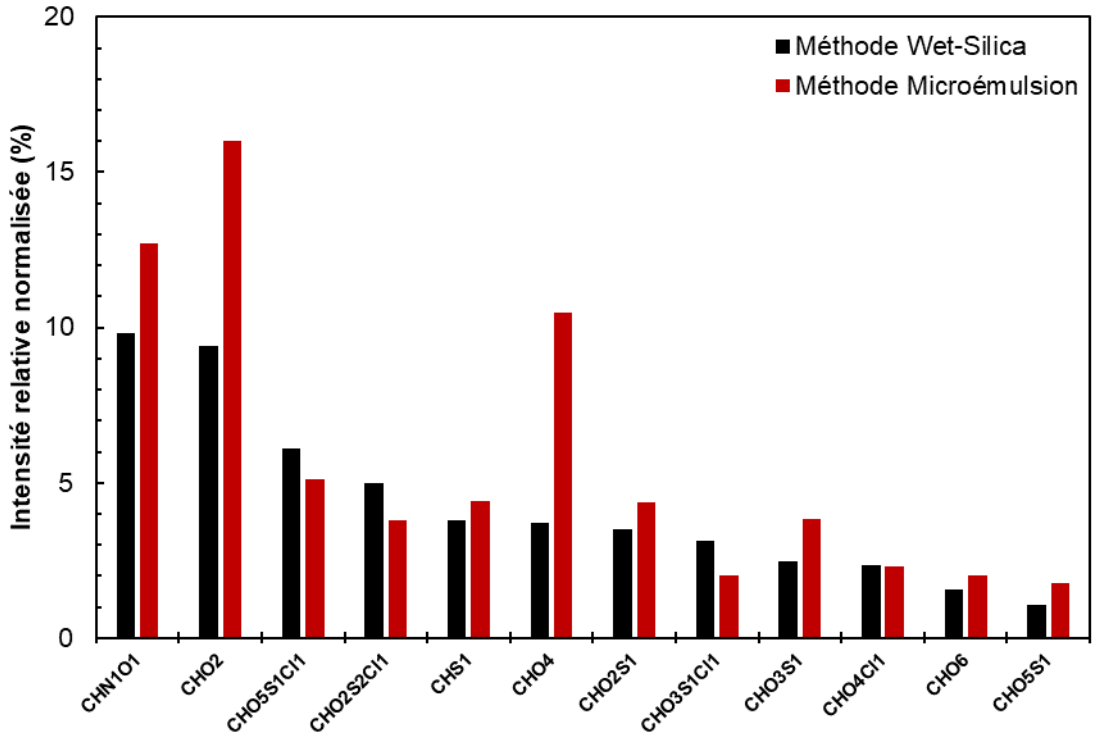


Figure IV.48 : Proportions des différentes familles chimiques du matériau interfacial de l'huile pétrolière DL extrait par la méthode Wet-Silica et par microémulsion obtenues par analyses ESI-

La figure 48 montre que l'intensité obtenue pour les familles chimiques non-halogénées est plus importante dans le cas de l'extraction par voie microémulsion que par la méthode Wet-Silica. Les analyses ayant été réalisées sur le même spectromètre avec les mêmes réglages et sur des échantillons en suivant, une comparaison quantitative peut être faite. Ces résultats montrent que l'extraction par voie microémulsion permet d'extraire une proportion plus importante d'espèces. C'est particulièrement le cas pour les acides naphténiques des familles CHO_2 et CHO_4 (+ 11%). En revanche, les molécules chlorés sont plus présentes au sein du matériau interfacial obtenu avec la méthode de la Wet-Silica que par celle de la microémulsion. Dans le cas des molécules aromatiques, cette plus forte présence pourrait s'expliquer par l'effet stabilisant du chlore monosubstitué sur les électrons π du cycle aromatique qui favorise l'adsorption sur les particules de silice hydratées [320].

L'annexe 38 montre aussi que le nombre de molécules différentes détectées dans le matériau interfacial est plus important pour l'extraction par voie microémulsion pour les familles non halogénées.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Les figures 49 et 50 montrent les distributions pour la totalité des acides naphténiques ainsi que les autres molécules ayant une affinité par l'interface (sulfonates, sulfates, nitrates … etc.) en considérant la famille $CHO_xN_yS_z$ avec $x \geq 2$ ainsi que la famille CHO_x avec $x \geq 2$ correspondant strictement aux acides naphténiques.

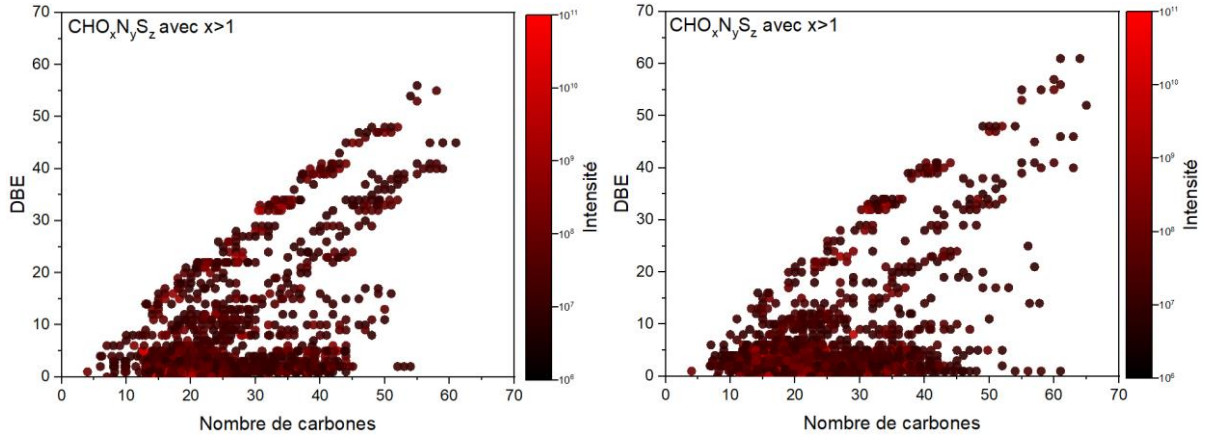


Figure IV.49 : Distributions des molécules de la famille $CHO_xN_yS_z$ avec $x \geq 2$ extraites de l'huile DL par la méthode Wet-Silica (gauche) et par voie microémulsion (droite)

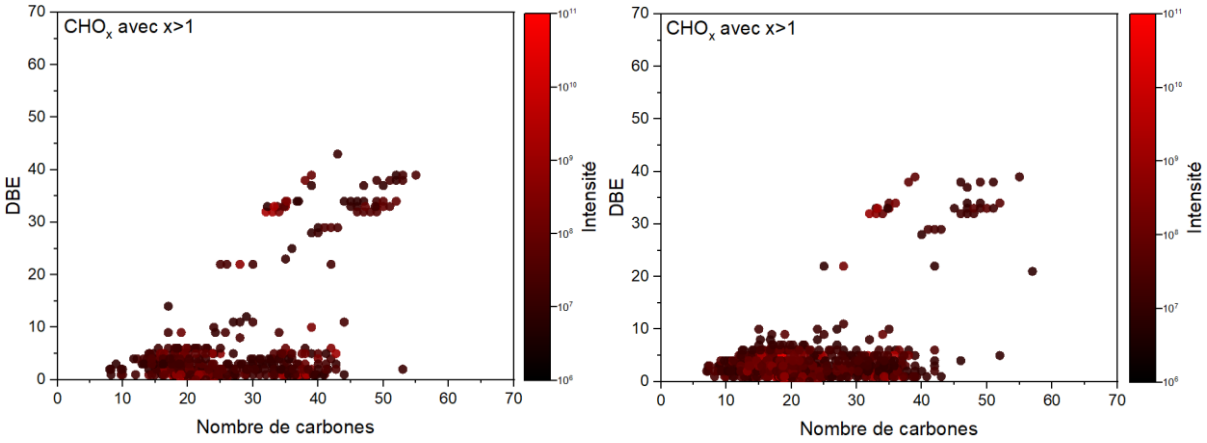


Figure IV.50 : Distributions des molécules de la famille CHO_x avec $x \geq 2$ extraites de l'huile DL par la méthode Wet-Silica (gauche) et par voie Microémulsion (droite)

On peut remarquer que pour le matériau interfacial extrait par voie microémulsion, la distribution est plus fournie dans le bas du diagramme (des DBE faibles entre 0 et 8 et nombre de carbones de 10 à 40). La distribution des molécules de DBE plus élevé est similaire pour les deux types d'extraction. Notons également que la distribution des molécules de la famille CHO_x est très similaire à celles obtenues pour les autres matériaux interfaciaux (figures 43 à 46) avec deux clusters bien définis. Dans le cas de l'huile DL, le cluster de DBE faible est prépondérant, ce qui le rapproche assez de l'huile CM (figure 43). Les diagrammes des familles $CHO_xN_yS_z$ avec $x \geq 2$ montrent que les espèces des matériaux interfaciaux ont globalement des DBE allant de 10 à 30 et des nombres de carbones variant entre 20 et 40. Cette comparaison semble indiquer que la technique d'extraction par microémulsion est pertinente pour isoler le matériau interfacial d'une huile pétrolière.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Conclusion

Dans ce chapitre, les huiles pétrolières ont été caractérisées par des méthodes physiques (densité, viscosité, analyse thermogravimétrique) et chimiques (RMN, spectrométrie de masse haute résolution). Ces différentes techniques nous ont permis d'acquérir certaines informations structurales et de mettre en évidence la proximité des bruts CM et GR d'une part et des huiles UM et AK d'autre part.

Par ailleurs, nous avons déterminé des EACN par inversion de phase dynamique. On a montré que l'EACN n'est pas une valeur absolue et dépend du type de tensioactif utilisé (ionique ou non-ionique) et de la variable de formulation employée pour le balayage (température ou salinité). Même avec ces limitations, cette grandeur reste pertinente pour comparer les propriétés interfaciales des huiles.

Nous avons également adapté la méthode de la PIT-Slope pour étudier les tensioactifs endogènes du brut, plus particulièrement les acides naphténiques. Cette méthode permet de donner une valeur d'hydrophilie aux acides naphténiques commerciaux et naturels, et permet de comparer ces espèces à des tensioactifs synthétiques en terme d'hydrophilie.

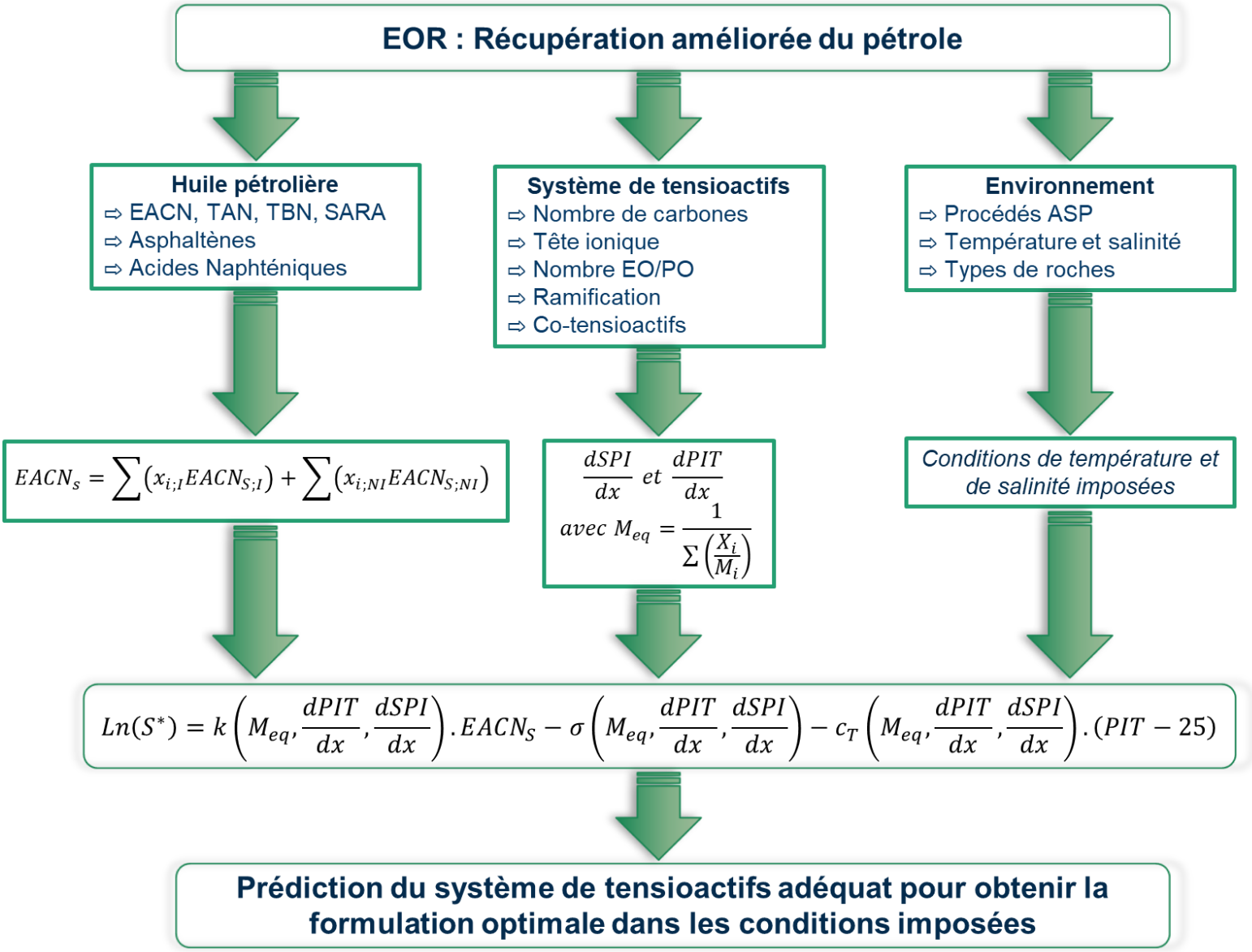
Enfin, nous avons utilisé l'inversion de phase pour proposer une nouvelle méthode d'extraction du matériau interfacial d'une huile pétrolière. Cette méthode semble plus simple et plus performante que les méthodes d'extraction proposées dans la littérature car elle permet d'accéder à une plus grande distribution d'espèces ayant une affinité pour l'interface. Les données analytiques déterminées par spectrométrie de masse apparaissent bien corrélées aux variations d'EACN de l'huile avant et après extraction.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Chapitre V

Corrélation et prédiction de la formulation optimale pour l'EOR



© 2020 Tous droits réservés.

Introduction

Ce dernier chapitre est dédié à l'étude de systèmes SOW réellement rencontrés en EOR. L'objectif est de développer des outils d'aide à la formulation de mélanges de tensioactifs adaptés à un puit pétrolier donné dont la température et la nature du brut sont imposées. De tels systèmes sont extrêmement complexes sur les plans chimiques et physico-chimiques pour différentes raisons. La première est que les huiles pétrolières contiennent souvent des molécules amphiphiles endogènes (acides naphténiques, asphaltènes) susceptible de perturber le film interfacial formé par les tensioactifs ajoutés. Les variations de l'EACN avec le système de tensioactifs ou la présence de base décrites dans le chapitre 4 sont des exemples probants de l'action de ces amphiphiles endogènes. Ensuite, les systèmes de tensioactifs utilisés sont constitués de mélanges de tensioactifs ioniques et non-ioniques qui présentent des comportements opposés vis-à-vis de la température et dont l'hydrophilie varie aussi différemment en fonction de la salinité (voir Chapitre 3). Il est aussi, par ailleurs, peu probable que ces tensioactifs se comportent de façon idéale au sein du film interfacial. Cette dernière difficulté résulte du caractère industriel des tensioactifs EOR. En effet, ce sont des mélanges de nombreux oligomères qui se partagent différemment entre le film interfacial et les phases aqueuse et huileuse. Ce phénomène est particulièrement pénalisant pour les tensioactifs de type C_iEO_j qui, au-delà de leurs températures de trouble, migrent dans la phase huileuse et ne jouent plus leurs rôles de co-tensioactif dans le film interfacial.

Pour aborder l'étude de tels systèmes, il est nécessaire de disposer de descripteurs adéquats pour prédire leurs comportements de phase. Dans cette optique, les notions et les paramètres étudiés dans les chapitres précédents seront repris pour être appliqués au cadre EOR au travers de deux parties distinctes. La première partie concerne l'exploitation de la cartographie des tensioactifs étudiés dans le chapitre 3 comme guide de formulation pour trouver des formulations équivalentes vis-à-vis des effets de salinité et de température. La seconde partie est consacrée à la détermination des paramètres caractéristiques des tensioactifs de l'équation classique du HLD à partir des valeurs de SPI-Slope et de PIT-Slope établies au chapitre 3 et ceux de l'EACN du chapitre 4. Ce chapitre a vocation à être un guide pratique pour aider le formulateur à trouver plus rapidement les conditions d'obtention de la formulation optimale pour l'EOR.

5.1. Formulations de tensioactif équivalentes pour l'EOR

Les études antérieures ont permis la création d'une nouvelle cartographie caractérisant l'hydrophilie des tensioactifs suivant les influences croisées de la température et de la salinité (figure III.32). Outre la caractérisation de l'apport des fonctions chimiques sur l'hydrophilie et la comparaison des tensioactifs entres eux, l'intérêt de cette représentation est d'être un outil pour accélérer la mise au point de mélanges de tensioactifs aboutissant à la formulation optimale. En effet, dans la mesure où les contributions de la température et de la salinité sont quantifiées, il devrait être possible de trouver des mélanges de tensioactifs ayant les mêmes contributions suivant les paramètres de PIT-Slope et de SPI-Slope (équations III.5 et III.8).

Pour exemplifier notre démarche, nous avons choisi comme référence un mélange de tensioactifs ionique/non-ionique déjà connu (tableau II.3), à savoir le système [0,88wt% *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 0,62wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$], qui fournit une formulation optimale à 50°C et à 110 $g.L^{-1}$ NaCl avec le brut pétrolier GR. La zone correspondante à l'obtention de la microémulsion WIII est schématisée dans la figure 1 par un cercle pointillé.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Nous considérons alors 3 systèmes de tensioactifs ionique/non-ionique situés de part et d'autre de ce cercle et dont la droite joignant les points représentatifs des tensioactifs seuls coupent le cercle pointillé. Notre hypothèse de travail consiste à supposer que ces nouvelles formulations situées à l'intérieur du cercle seront capables de fournir une microémulsion WIII avec le même brut et à la même température dans des conditions de salinité proches de celle du mélange de référence. La figure 1 présente la zone de mélange envisagée pour valider ou invalider cette hypothèse.

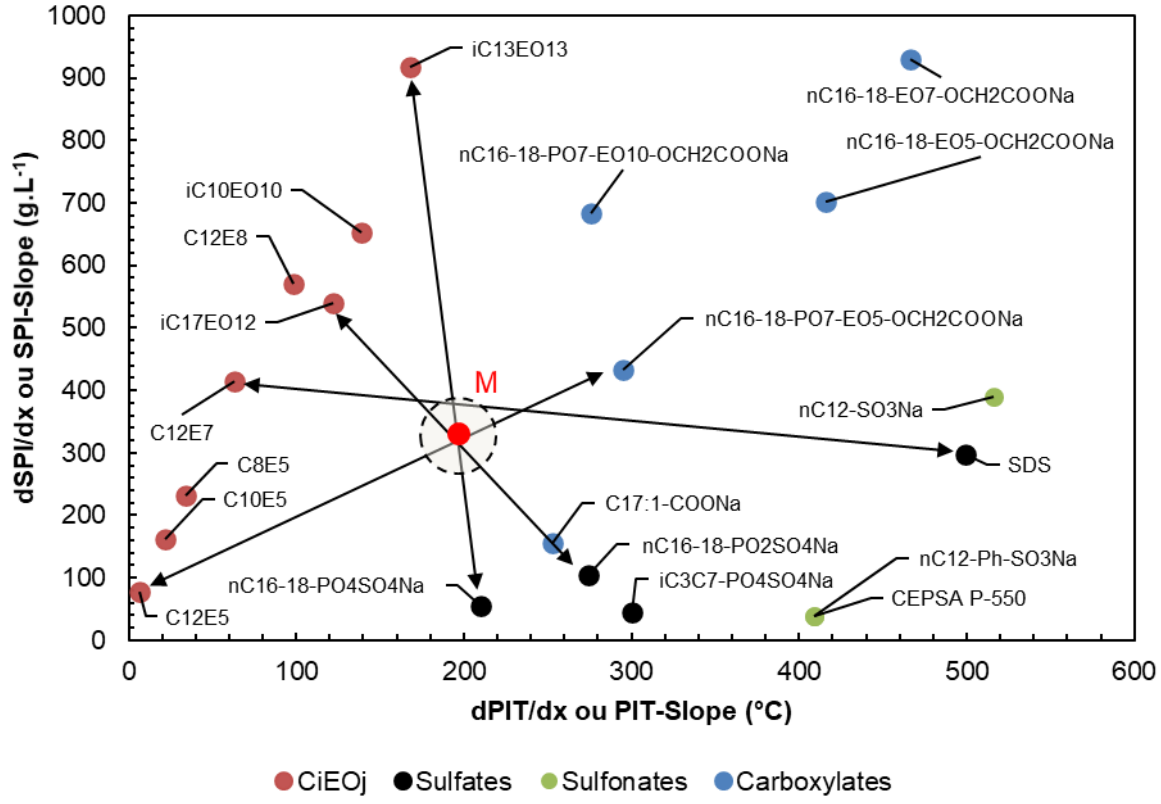


Figure V.1 : Position de la zone envisagée pour l'étude de quatre mélanges de tensioactifs supposés équivalents. Le cercle pointillé correspond à la composition du mélange [0,88wt% n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 0,62wt% i-$C_{13}EO_{13}$] donnant une formulation optimale avec le brut GR à 50°C et 110 g.L^{-1} NaCl. Les quatres droites coupant le cercle correspondent aux systèmes supposés équivalents au mélange de référence

Connaissant la position de la zone recherchée sur la carte, il est assez facile de déduire les proportions des deux tensioactifs dans le mélange en considérant les distances les séparant du centre M de la zone d'intérêt. En effet, en considérant deux tensioactifs A et B, les proportions de chaque espèce dans le mélange peuvent être déduites de l'équation 1.

$$x_A = \frac{d_{B\to M}}{d_{B\to A}} \quad and \quad x_B = \frac{d_{A\to M}}{d_{A\to B}} \qquad (V.1)$$

Où x_A et x_B sont les proportions molaires des tensioactifs A et B dans le mélange, $d_{A\to M}$ et $d_{B\to M}$ sont respectivement les distances du point A et B au point central M de la zone d'intérêt sur la carte, et $d_{A\to B}$ la distance séparant le point A du point B. La figure 2 et le tableau 1 présentent les inversions de phase observées par un balayage en salinité ainsi que les valeurs de SPI des quatre systèmes étudiés avec l'huile GR à 50°C.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

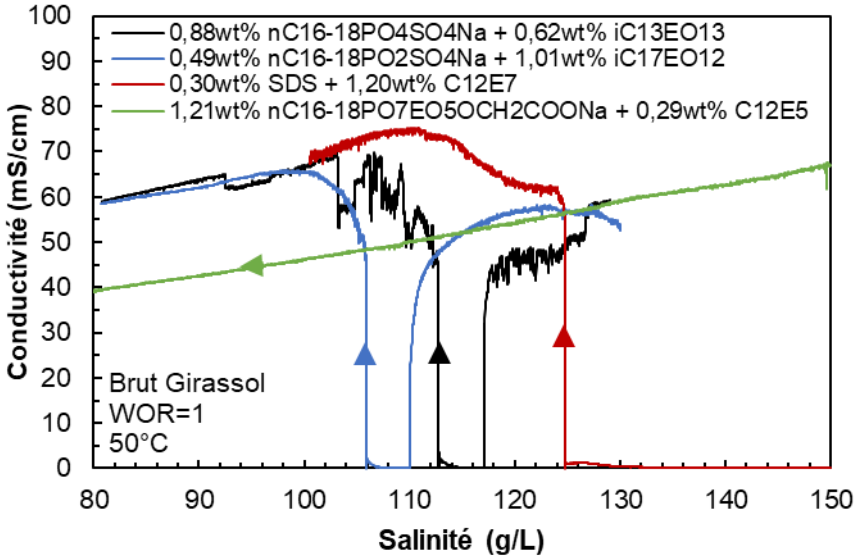


Figure V.2 : Profils d'inversion de phase en salinité des trois mélanges supposés équivalents au mélange de référence (courbe noire) avec l'huile GR à 50°C

Tableau V.1 : Composition des mélanges supposés équivalents et valeurs de SPI obtenues à partir des profils d'inversion de phase en salinité avec l'huile GR à 50°C

Système de tensioactifs	M_{eq} ($g.mol^{-1}$)	dPIT/dx (°C)	dSPI/dx ($g.L^{-1}$)	SPI ($g.L^{-1}$)
0,88wt% *n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + 0,62wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	654	195	356	113
0,49wt% *n*-$C_{16-18}PO_2SO_4Na$ + 1,01wt% *i*-$C_{17}EO_{12}$	646	190	345	106
0,30wt% SDS + 1,20wt% $C_{12}E_7$	433	194	380	125
1,21wt% *n*-$C_{16-18}PO_7EO_5OCH_2COONa$ + 0,29wt% $C_{12}E_5$	762	195	312	NM

La figure 2 montre que trois des systèmes de tensioactifs testés sont effectivement capables de donner une formulation optimale avec des SPI relativement proches de celle du mélange de référence, validant l'hypothèse selon laquelle ces mélanges sont bien équivalents. La valeur légèrement supérieure de la SPI pour le système 0,30wt% SDS + 1,20wt% $C_{12}E_7$ peut s'expliquer par la valeur de SPI-Slope plus élevée de ce mélange par rapport aux autres.

Cependant, en ce qui concerne le mélange 1,21wt% *n*-$C_{16-18}PO_7EO_5OCH_2COONa$ + 0,29wt% $C_{12}E_5$, le signal de conductivité reste élevé sur toute la gamme de salinité, indiquant la présence d'une émulsion H/E persistante. Cette absence d'inversion est une conséquence de la température de trouble du $C_{12}E_5$ estimée entre 25 et 31°C en l'absence de sel [321]. En effet, si la cartographie permet de décrire l'influence des effets croisés de la température et de la salinité sur l'hydrophilie des tensioactifs, elle ne permet pas de rendre compte de leurs thermo-stabilité en solution aqueuse. La température de travail fixée à 50°C étant bien supérieure à la température de trouble du $C_{12}E_5$, il en résulte une migration de ce tensioactif dans la phase huileuse et donc une perte d'activité à l'interface. Cette solubilisation est accentuée par la capacité de l'huile pétrolière à solubiliser les groupes d'oxyde d'éthylène [43,44,147,182,322]. La composition du mélange de tensioactifs réellement à l'interface diffère donc de celui mis en solution. En fait, dans le cas présent, seul le tensioactif rallongé anionique *n*-$C_{16-18}PO_7EO_5OCH_2COONa$ présente une activité amphiphile à l'interface.

© 2020 Tous droits réservés.

Ce tensioactif ayant une SPI-Slope plus élevée que celle du mélange initial avec 444 $g.L^{-1}$ NaCl (tableaux III.8 et III.13), explique le profil de l'émulsion H/E obtenue. Le fait que cette carte permette de trouver rapidement un mélange équivalent à un premier système de tensioactifs présente un intérêt certain pour le domaine EOR, notamment pour augmenter l'efficacité du système de tensioactifs. En effet, une fois que le formulateur a trouvé le mélange de tensioactifs adéquat permettant d'obtenir la formulation optimale dans les conditions imposées (température du réservoir, salinité de la phase aqueuse, … etc.), cette technique peut être utilisée pour trouver des mélanges équivalents de meilleur efficacité (augmentant le rapport de solubilisation) sans modifier les conditions d'obtention de la formulation optimale. Cette carte peut également être utilisée comme un indicateur pour orienter le choix des tensioactifs en vue d'obtenir la formulation optimale dans les conditions imposées. En effet, à partir d'un premier système de tensioactifs aboutissant à une salinité optimale plus faible que celle requise, il est assez facile de trouver un autre mélange plus adapté car l'augmentation des paramètres de SPI-Slope et de PIT-Slope amènent nécessairement à des salinités et des températures optimales plus élevées.

5.2. Prédiction des paramètres de formulation à l'optimum

Le HLD s'exprime selon deux équations différentes suivant que le tensioactif utilisé est de type ionique ou non-ionique [90,147]. Dans le cadre EOR, les mélanges de tensioactifs ioniques et non-ioniques ne permettent donc pas de définir de façon triviale l'équation à utiliser. La solution la plus simple serait de considérer que le HLD du mélange de tensioactifs est égal à la somme des HLD des tensioactifs ioniques (HLD_I) et non-ioniques (HLD_{NI}) pondérés par leurs fractions molaires respectives x_I et x_{NI} (Eq. 2 et 3).

$$HLD = x_I.HLD_I + x_{NI}.HLD_{NI} = x_I.Ln(S^*) + x_{NI}.b.S^* + C = 0 \qquad (V.2)$$

$$avec\ C = \sigma + \alpha - EON + \left(x_I.c_{T_I} + x_{NI}.c_{T_{NI}}\right)(T - 25) - (x_I.k_I + x_{NI}.k_{NI}).EACN \qquad (V.3)$$

Néanmoins cette approche ne s'est pas avérée satisfaisante pour diverses raisons. La première est que l'équation du HLD adopte une forme non linéaire vis-à-vis de la salinité car elle varie de manière logarithmique pour le tensioactif ionique et linéairement pour le tensioactif non-ionique. Il en résulte que la détermination de la salinité optimale passe par la résolution d'une équation non linéaire dont le résultat peut être approché par des méthodes de calcul numérique comme indiqué par la figure 3. Ensuite, la résolution de cette équation nécessite la connaissance des paramètres k, c_T et σ du tensioactif ionique mais également ceux du tensioactif non-ionique à savoir k, c_T et α-EON. Ces paramètres sont rarement décrits dans la littérature pour les tensioactifs rallongés commerciaux et leur détermination requiert de nombreux balayages en sel et en huile à différentes températures. Enfin, d'un point de vue physico-chimique, il est également difficile d'admettre la linéarité de l'équation notamment pour les variables de nombre d'éthoxylats EON pour les non-ioniques et de salinité Ln(S) pour les ioniques en fonction de la composition du mélange [180,199,246,323,324]. L'emploi de tensioactifs commerciaux de composition non clairement définies est aussi un frein à l'emploi du HLD dans la mesure où la formulation optimale peut fortement varier avec la concentration en tensioactif, notamment pour les sulfonates commerciaux alors qu'elle est normalement indépendante de la concentration pour les tensioactifs purs [104,199,246,325,326]. Si cette approche n'est pas adéquate pour les applications EOR, elle peut néanmoins être utile dans le cas de systèmes modèles. En effet, les paramètres du HLD des tensioactifs purs ainsi que les valeurs d'EACN des huiles modèles sont disponibles de façon exhaustive dans la littérature. Dans ce cas, le calcul du paramètre C est donc tout à fait envisageable et permet d'estimer rapidement la salinité optimale comme indiqué par la figure 3.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

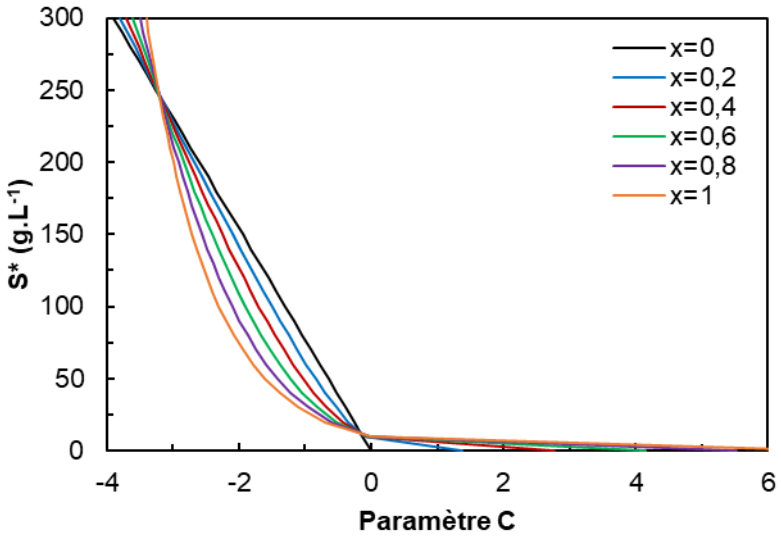


Figure V.3 : Valeurs de la salinité optimale calculée à partir de l'équation du HLD pour les mélanges de tensioactifs ioniques et non-ioniques en fonction de la fraction molaire de tensioactif ionique notée x et du paramètre C de l'équation 3

Cette méthode d'estimation de la salinité optimale semble donc bien appropriée pour les systèmes modèles, mais possède un intérêt limité pour les tensioactifs industriels car le calcul fastidieux du paramètre C doit être répété pour chaque nouveau lot de tensioactifs. L'objectif étant de prédire rapidement le comportement de phase pour les systèmes pétroliers, nous avons adopté une seconde approche simplifiée qui requiert une détermination réduite de paramètres. D'après les expériences de détermination de la PIT à différentes salinités réalisées avec les systèmes pétroliers (figures II.11 et II.13), l'équation du HLD pour les tensioactifs ioniques s'est révélée tout à fait satisfaisante mais avec une influence importante de la température, matérialisée par un paramètre c_T positif, du fait de la contribution du tensioactif non-ionique et des bras espaceurs EO et PO du tensioactif ionique rallongé. Pour les systèmes SOW destinés à l'EOR, on peut donc écrire l'équation 4 à la formulation optimale.

$$HLD = Ln(S^*) - k.EACN + \sigma + c_T(PIT - 25) = 0 \qquad (V.4)$$

En dehors des paramètres de salinité et de température, d'autres paramètres rentrent en compte tels que ceux dépendant de l'huile (EACN) ou du système de tensioactifs (k, c_T et σ). Concernant les paramètres dépendant du système de tensioactifs, Salager *et al.* ont corrélé linéairement le PACN (égal à σ/k) avec la masse molaire du tensioactif dans le cas des alkyl benzène sulfonates [35], indiquant que la taille du tensioactif possède une influence sur ses propriétés interfaciales. Dans le sens où le PACN dépend directement des paramètres k et σ, ceux-ci sont également suspectés de dépendre de la masse molaire. En outre, ces paramètres sont également spécifiques à chaque tensioactif, ce qui revient à dire qu'ils dépendent directement de leur hydrophilie. L'hydrophilie du système de tensioactifs doit nécessairement prendre en compte deux composantes car elle va être impactée par la température du fait de la présence du tensioactif non-ionique mais également de la salinité avec la présence du tensioactif ionique. Ces deux composantes de l'hydrophilie peuvent être traduites par leurs valeurs de PIT-Slope et de SPI-Slope établies précédemment (voir Chapitre 3) dans la mesure où elles sont représentatives des influences de la température et de la salinité sur les tensioactifs EOR. Suivant cette hypothèse, les paramètres du HLD peuvent être exprimés comme étant fonction de la masse molaire équivalente du système de tensioactifs ainsi que de ses valeurs de PIT-Slope et de SPI-Slope. Cette relation s'exprime, sous sa forme la plus simple, comme une combinaison linéaire de ces différents paramètres avec les expressions suivantes :

© 2020 Tous droits réservés.

$$c_T = f\left(M_{eq}, \frac{dPIT}{dx}, \frac{dSPI}{dx}\right) \approx A.M_{eq} + B.\frac{dPIT}{dx} + C.\frac{dSPI}{dx} + D \quad avec\ A, B, C, D\ constantes \qquad (V.5)$$

$$k = f\left(M_{eq}, \frac{dPIT}{dx}, \frac{dSPI}{dx}\right) \approx E.M_{eq} + F.\frac{dPIT}{dx} + G.\frac{dSPI}{dx} + H \quad avec\ E, F, G, H\ constantes \qquad (V.6)$$

$$\sigma = f\left(M_{eq}, \frac{dPIT}{dx}, \frac{dSPI}{dx}\right) \approx I.M_{eq} + J.\frac{dPIT}{dx} + K.\frac{dSPI}{dx} + L \quad avec\ I, J, K, L \quad constantes \qquad (V.7)$$

Ensuite, l'EACN est l'unique descripteur de l'influence de l'huile sur les propriétés interfaciales. En fait, il dépend fortement du type de tensioactif utilisé pour le mesurer [37]. Les exemples de différentes valeurs d'EACN pour une même huile ne manquent pas tels que pour le Limonène estimée à 6 par Szekeres *et al.* avec un balayage en salinité du système dihexyl-sulfosuccinate de sodium/limonène/Eau [327], tandis qu'il est estimé à 2 par Bouton *et al.* avec un balayage en température du système C_8E_4/limonène/Eau [328]. La décaline est également un autre exemple probant avec un EACN estimé à 11 par Chang *et al.* par balayage en sels avec un mélange de tensioactifs commerciaux [153], alors qu'il est estimé à 5 par Lukowicz *et al.* avec un balayage en température du système C_6E_4/décaline/Eau [258]. Cet écart dans les valeurs d'EACN résulte des différences d'interactions qu'établissent les tensioactifs ioniques et non-ioniques avec l'huile ainsi que de la nature de la variable de formulation qui perturbe aussi l'hydrophilie des tensioactifs de façon différente. Sur ce point, les expériences précédentes du chapitre 4 confirment cette interprétation en proposant des valeurs d'EACN différentes en fonction du type de tensioactif utilisé et de la variable de formulation choisie. Dans le cadre EOR, la température est une variable fixée par les conditions du réservoir et la variable de formulation privilégiée reste la salinité. En conséquence, l'EACN de l'huile déterminé par inversion de phase dynamique en température, noté $EACN_T$, semble peu représentatif pour décrire l'effet de l'huile à l'interface suivant un balayage en salinité (voir Chapitre 4). En outre, l'EACN déterminé par inversion de phase en salinité est plus adapté, d'autant plus qu'il va dépendre de la proportion de tensioactif ionique et non-ionique utilisée dans le mélange. En effet, cet EACN déterminé par SPI présente des valeurs différentes suivant que le tensioactif est de type ionique $EACN_{S;I}$ ou non-ionique $EACN_{S;NI}$ (figure IV.12). Wan *et al.* ont déjà montré que l'EACN d'un mélange d'huile peut s'exprimer comme combinaison linéaire des EACN de chaque huile pondérés par leurs fractions molaires dans le mélange [329]. On se propose de reprendre cette expression pour l'adapter à la variation de l'EACN avec le type de tensioactif utilisé. On peut alors considérer l'expression suivante pour décrire l'EACN des huiles pétrolières par variation de salinité, noté $EACN_S$.

$$EACN_s = \sum\left(x_{i;I} EACN_{S;I}\right) + \sum\left(x_{i;NI} EACN_{S;NI}\right) \qquad (V.8)$$

Où $x_{i;I}$ et $x_{i;NI}$ sont les fractions molaires de chaque tensioactif ionique et non-ionique dans le mélange. $EACN_{S;I}$ et $EACN_{S;NI}$ sont respectivement les $EACN_S$ de l'huile déterminés par SPI avec les tensioactifs ionique *i*-$C_3C_7PO_4SO_4Na$ et non-ionique $C_{10}E_4$.

En considérant les paramètres propres au système de tensioactifs utilisé et à l'huile testé, l'équation 4 peut être adaptée pour prédire la formulation optimale dans le cas des problématiques EOR comme suit :

$$Ln(S^*) = k\left(M_{eq}, \frac{dPIT}{dx}, \frac{dSPI}{dx}\right).EACN_S - \sigma\left(M_{eq}, \frac{dPIT}{dx}, \frac{dSPI}{dx}\right) - c_T\left(M_{eq}, \frac{dPIT}{dx}, \frac{dSPI}{dx}\right).(PIT - 25) \qquad (V.9)$$

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Pour tester la validité de cette équation de prédiction, 99 comportements de phase regroupant six systèmes de tensioactifs différents incluant des ioniques rallongés et des non-ioniques ont été évalués par mesure de PIT dynamique à différentes salinités et types d'huile pétrolière.

Les figures 4 à 6 présentent une comparaison entre les valeurs de salinités prédites et expérimentales. A partir de cette prédiction, il est possible d'évaluer les valeurs expérimentales des paramètres c_T, k et σ caractéristiques de chaque système de tensioactifs comme indiqué dans le tableau 2. L'annexe 39 regroupe les conditions opératoires des systèmes SOW testés.

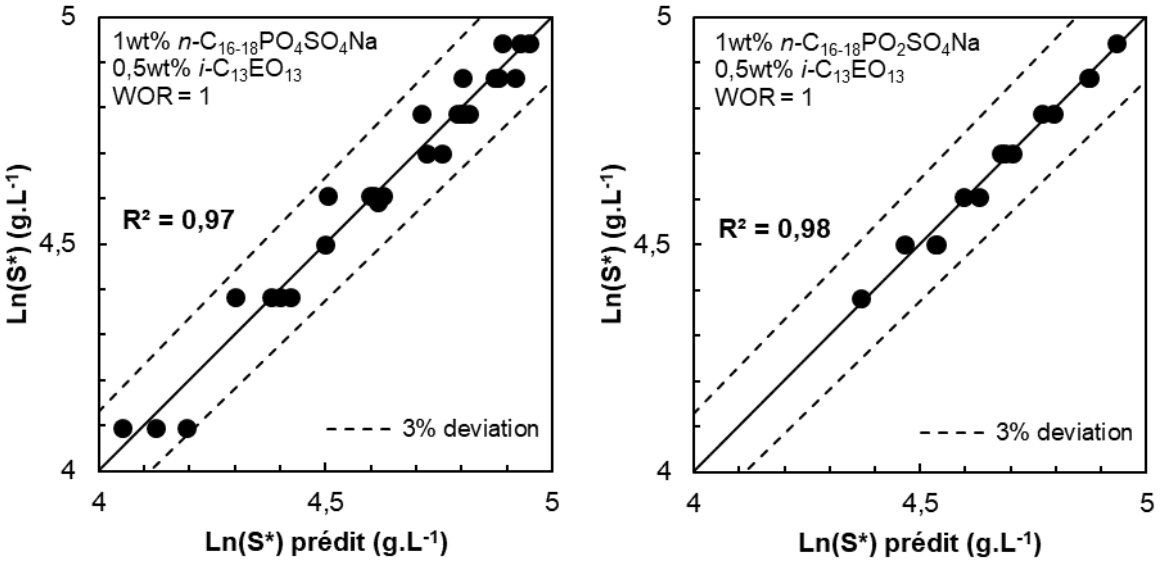


Figure V.4 : Comparaison entre les valeurs de salinités optimales prédites par l'équation (V.9) et celles déterminées expérimentalement pour les systèmes [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + $iC_{13}EO_{13}$] et [n-$C_{16-18}PO_2SO_4Na$ + $iC_{13}EO_{13}$] en présence des bruts CM, GR, UM, AK et AS

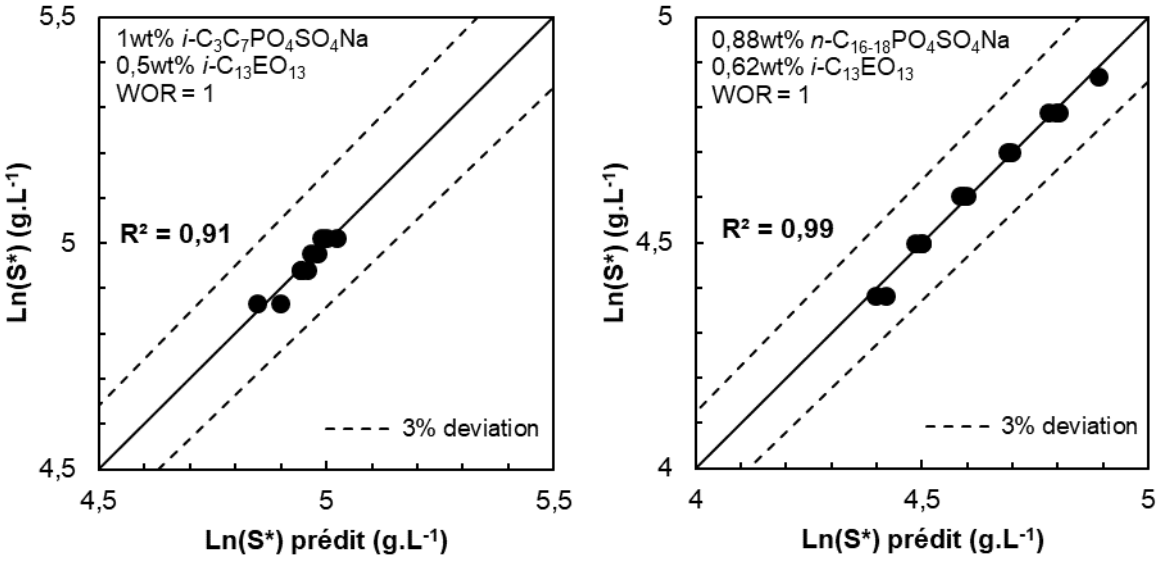


Figure V.5 : Comparaison entre les valeurs de salinités optimales prédites par l'équation (V.9) et celles déterminées expérimentalement pour les systèmes [i-$C_3C_7PO_4SO_4Na$ + $iC_{13}EO_{13}$] et [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + $iC_{13}EO_{13}$] en présence des bruts GR, UM et AK

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

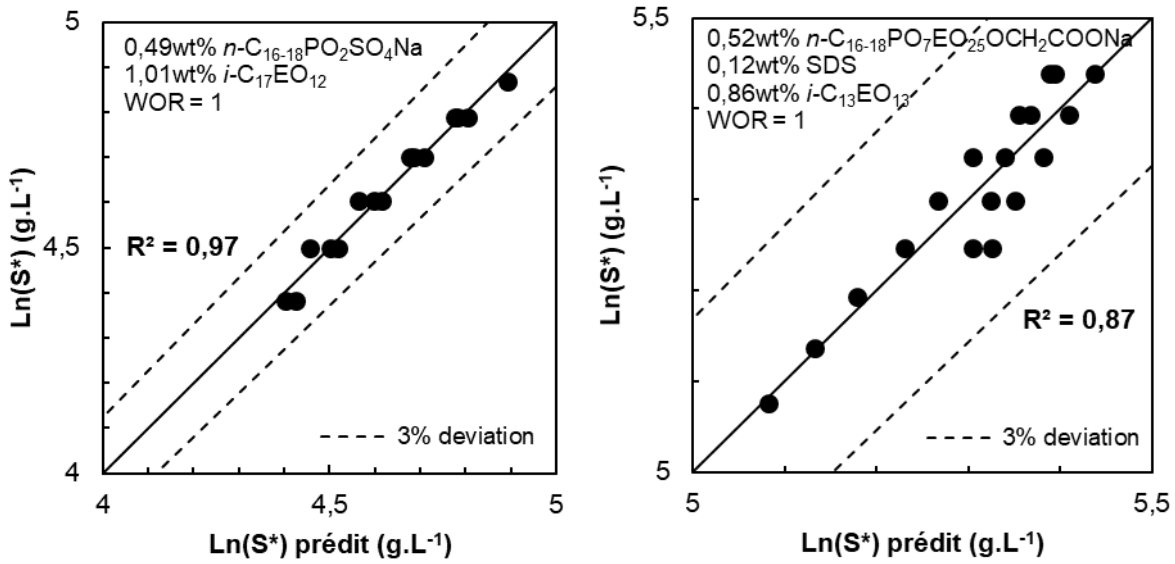


Figure V.6 : Comparaison entre les valeurs de salinités optimales prédites par l'équation (V.9) et celles déterminées expérimentalement pour les systèmes [n-$C_{16-18}PO_2SO_4Na$ + i$C_{17}EO_{12}$] et [n-$C_{16-18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$ + SDS + i$C_{13}EO_{13}$] en présence des bruts GR, UM et AK

Tableau V.2 : Valeurs de masse molaire équivalente, de PIT-Slope, de SPI-Slope et des paramètres c_T, k et σ déterminés pour chaque système de tensioactifs testé

Système de tensioactifs	M_{eq} (g.mol^{-1})	dPIT/dx (°C)	dSPI/dx (g.L^{-1})	C_T (°C^{-1})	k	σ
1wt% *n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + 0,5wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	640	198	294	0,019	0,08	- 4,41
1wt% *n*-$C_{16-18}PO_2SO_4Na$ + 0,5wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	544	249	295	0,013	0,18	- 3,63
1wt% *i*-$C_3C_7PO_4SO_4Na$ + 0,5wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	560	268	255	0,007	0,08	- 4,47
0,88wt% *n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + 0,62wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	654	195	356	0,022	0,15	- 4,18
0,49wt% *n*-$C_{16-18}PO_2SO_4Na$ + 1,01wt% *i*-$C_{17}EO_{12}$	646	190	345	0,022	0,17	- 4,00
0,52wt% *n*-$C_{16-18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$ + 0,12wt% SDS + 0,86wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$	826	296	927	0,015	0,19	- 4,47

Les valeurs obtenues pour le paramètre k sont du même ordre de grandeur que celles disponibles dans la littérature pour les tensioactifs anioniques rallongés qui vont de 0,05 à 0,17 [150,330]. Pour le paramètre σ, les valeurs obtenues sont sensiblement différentes de celles reportées dans la littérature pour les tensioactifs sulfates rallongés qui évoluent entre -0,2 à -1,9 [150]. A titre d'exemple, dans le cas du *n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$, cette valeur est estimée à -1,48 par Acosta *et al.* [203], ce qui est très différent de la valeur de -4,41 obtenue dans le cas du système [1wt% *n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + 0,5wt% *i*-$C_{13}EO_{13}$]. Cet écart est dû à la présence du tensioactif non-ionique. En effet, ce paramètre σ, étant égal à α-EON pour les tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés, atteint des valeurs beaucoup plus basses comprises entre -6,4 et -7,1 d'après Salager *et al.* pour le *i*-$C_{13}EO_{13}$ [90]. Ainsi, les valeurs obtenues sont logiquement intermédiaires entres celles des tensioactifs ioniques rallongés et des non-ioniques polyéthoxylés. Pour le dernier paramètre c_T, les valeurs expérimentales sont plus faibles que celles des tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés classiquement estimée à 0,06°C^{-1} [90], ce qui est attendu du fait de la présence du tensioactif anionique rallongé peu sensible à la température [179]. En outre, la variation du nombre d'éthoxylats du tensioactif non-ionique peut également modifier la valeur du paramètre c_T [331].

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Pour vérifier l'hypothèse selon laquelle les paramètres spécifiques au système de tensioactifs dépendent bien de la masse molaire équivalente et des paramètres de PIT-Slope et de SPI-Slope, des corrélations ont été effectuées pour vérifier la validité d'une estimation par combinaison linéaire. Les figures 7 et 8 présentent ces corrélations pour les paramètres k, σ et c_T des systèmes de tensioactifs précédemment testés dans le tableau 2. A partir de ces corrélations, il est possible de générer 3 équations caractérisant les paramètres spécifiques au système de tensioactifs :

$$c_T = -5{,}10.10^{-5}.M_{eq} - 2{,}04.10^{-4}.\frac{dPIT}{dx} + 4{,}08.10^{-5}.\frac{dSPI}{dx} + 0{,}080 \qquad (V.10)$$

$$k = -2{,}12.10^{-3}.M_{eq} - 2{,}17.10^{-3}.\frac{dPIT}{dx} + 1{,}11.10^{-3}.\frac{dSPI}{dx} + 1{,}555 \qquad (V.11)$$

$$\sigma = -1{,}64.10^{-2}.M_{eq} - 1{,}56.10^{-2}.\frac{dPIT}{dx} + 7{,}14.10^{-3}.\frac{dSPI}{dx} + 7{,}070 \qquad (V.12)$$

En considérant les figures 7 et 8, la corrélation linéaire est tout à fait satisfaisante pour les paramètres c_T, σ et k avec des coefficients de corrélation très proches de 1. Comme indiqué par les équations 10 à 12, l'augmentation des valeurs de PIT-Slope et de masse molaire diminuent les valeurs de c_T et σ, tandis que l'augmentation de la SPI-Slope provoque un accroissement de ces paramètres. Ce résultat est logique dans la mesure où les tensioactifs ayant les paramètres c_T et σ les plus faibles sont les tensioactifs ioniques non-rallongés qui ont souvent des PIT-Slope élevées et des SPI-Slopes faibles (figure III.32). Dans le cas du paramètre k, l'interprétation physico-chimique de l'équation est plus difficile dans le sens où ce paramètre n'est pas décrit de façon exhaustive dans la littérature. Le paramètre k des tensioactifs rallongés peut néanmoins être approximé par celui des alkyl sulfates avec une valeur de 0,11 [150], même si quelques déviations peuvent apparaitre pour certains tensioactifs rallongés comportant un nombre important de groupes d'oxyde de propylène [150,249,332–334].

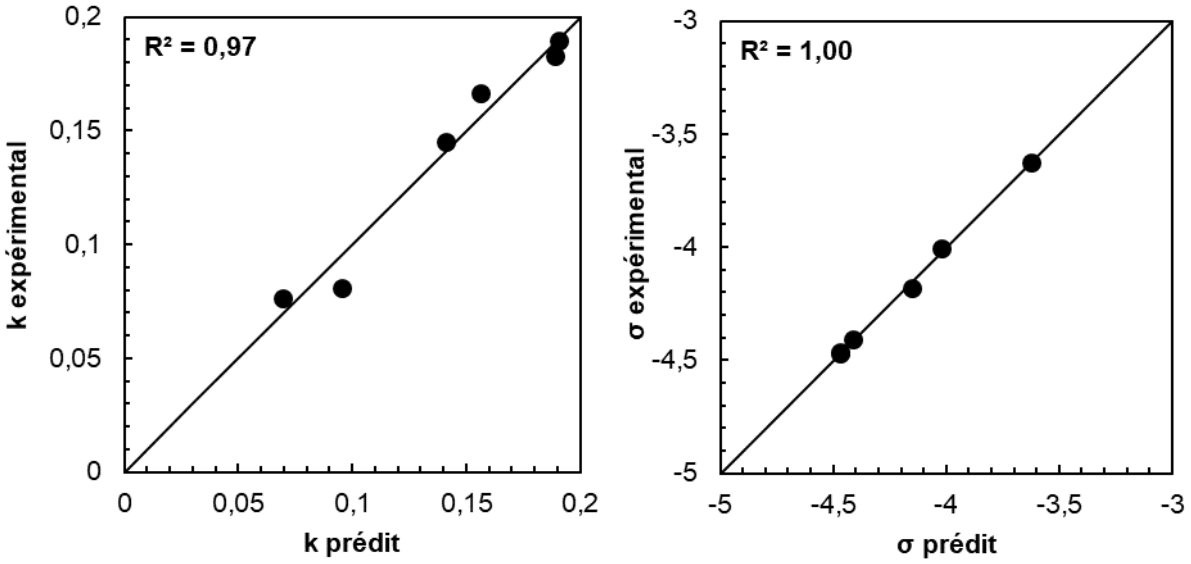


Figure V.7 : Corrélations linéaires pour les paramètres k et σ en fonction de la masse molaire équivalente M_{eq} et des valeurs de PIT-Slope (dPIT/dx) et de SPI-Slope (dSPI/dx) pour les systèmes de tensioactifs précédemment testés dans le tableau 2

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

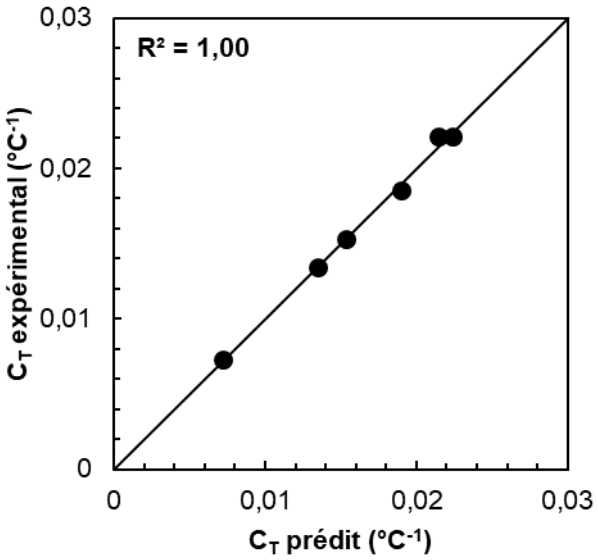


Figure V.8 : Corrélation linéaire pour le paramètre c_T en fonction de la masse molaire équivalente M_{eq} et des valeurs de PIT-Slope (dPIT/dx) et de SPI-Slope (dSPI/dx) pour les systèmes de tensioactifs précédemment testés dans le tableau 2

Ces corrélations établies à partir de systèmes pétroliers avec des tensioactifs ioniques rallongés et non-ioniques polyéthoxylés permettent d'estimer rapidement les conditions de température et de salinité pour l'obtention de la formulation optimale en prenant en compte l'influence du système de tensioactifs et de l'huile. Comme les paramètres de l'équation 9 dérivée du HLD classique ont été déterminés à partir de systèmes SOW comportant des tensioactifs ioniques rallongés et des non-ioniques, cette corrélation semble être exclusivement adaptée à ces types de tensioactif. Pour vérifier cette hypothèse, différentes mesures de PIT dynamiques en fonction de la salinité ont été effectuées avec des huiles pétrolières et d'autres systèmes de tensioactifs que ceux utilisés dans les corrélations de prédiction. La salinité optimale obtenue pour ces systèmes suivant différentes conditions de température est comparée avec celle prédite par l'équation 9. La figure 9 présente cette comparaison et l'annexe 40 indique les valeurs de salinité optimale prédites et expérimentales ainsi que la composition des systèmes SOW testés.

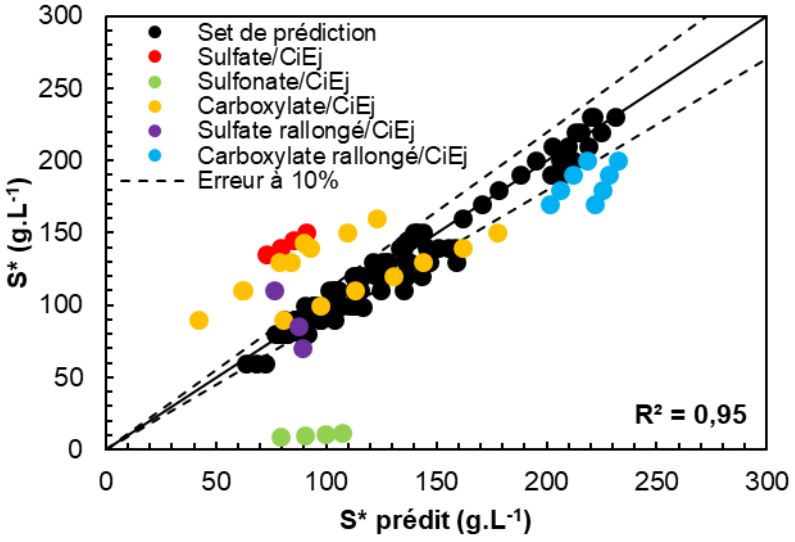


Figure V.9 : Comparaison entre la salinité optimale obtenue pour différents systèmes SOW pétroliers suivant différentes conditions de température et celle prédite par l'équation (V.9). Les point noirs indiquent les salinités optimales expérimentales vs prédites pour les systèmes SOW utilisés pour la détermination des corrélations

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Comme le montre cette figure 9, l'équation 9 prédit assez bien la salinité optimale dans le cas de mélanges de tensioactifs incluant des tensioactifs ioniques rallongés et non-ioniques polyéthoxylés. En revanche, de grandes erreurs de prédiction peuvent être effectuées pour les mélanges de tensioactifs comportant des tensioactifs ioniques non-rallongés et des non-ioniques polyéthoxylés. En effet pour le mélange CEPSA-P900/$C_{12}E_7$ avec l'huile GR, les prédictions indiquent une gamme de salinité entre 80 et 110 g.L^{-1} NaCl alors que la gamme réelle s'étend de 10 à 20 g.L^{-1} NaCl. Dans ce cas particulier, l'encombrement stérique du tensioactif bicaténaire CEPSA-P900 ou (*n*-C_{10-13})$_2$PhSO_3Na, du fait de son groupe phényl très proche du sulfonate, ne semble pas permettre une répartition idéale des tensioactifs à l'interface [335,336]. Le CEPSA-P900 est donc plus présent à l'interface par rapport au $C_{12}E_7$ et diminue logiquement la salinité optimale du fait de sa SPI-Slope très faible (-184 g.L^{-1} NaCl). Pour les autres systèmes de tensioactifs « non-rallongés », les déviations obtenues peuvent s'expliquer par une moindre pénétration de l'interface par rapport aux tensioactifs rallongés [150], qui peut induire une répartition inhomogène des tensioactifs à l'interface et ainsi fausser la prédiction. Le fait que les tensioactifs rallongés restent plus efficaces pour réduire la tension interfaciale que les tensioactifs conventionnels montre tout l'intérêt de l'utilisation de cette corrélation dans le cadre de l'EOR [150].

Conclusion

Dans ce chapitre, la carte décrivant l'hydrophilie des tensioactifs en fonction de leur thermo-sensibilité et de leur salino-résistance est employée comme outil d'aide à la formulation pour les applications EOR. Cette carte permet l'identification de mélanges de tensioactifs équivalents pour une huile pétrolière précise qui ne changent pas les conditions d'obtention de la formulation optimale. Cette représentation est donc un outil intéressant pour adapter rapidement le système de tensioactifs en vue d'atteindre la formulation optimale, mais également pour trouver des mélanges équivalents de meilleure efficacité en terme de pouvoir solubilisant. Une nouvelle équation dérivée du HLD a aussi été proposée pour prédire les conditions d'obtention de la formulation optimale pour le domaine EOR. Cette équation s'appuie sur la prédiction des paramètres classiques du HLD suivant les paramètres de PIT-Slope et de SPI-Slope ainsi que sur la détermination d'un EACN spécifique au système de tensioactifs introduit dans les chapitres précédents. Cette équation prédictive apparait bien adaptée aux systèmes pétroliers incluant des tensioactifs rallongés et peut être utilisée pour rapidement estimer la salinité optimale à une température donnée. Cette prédiction peut aussi, en théorie, se satisfaire à elle-même pour trouver un système de tensioactifs permettant d'obtenir une microémulsion WIII suivant des conditions de salinité et de température imposées avec un brut pétrolier inconnu. Dans cette optique, elle peut également être utilisée en conjonction avec les modèles prédictifs pour l'EOR déjà existant [156–159,181,337].

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Conclusion générale

Le travail réalisé lors de cette thèse avait pour objectif principal de quantifier l'activité interfaciale des espèces amphiphiles naturelles d'une sélection d'huiles pétrolières ainsi que de tensioactifs synthétiques commerciaux, afin de proposer des descripteurs pertinents de leurs propriétés physicochimiques susceptibles de guider la sélection des tensioactifs pour les applications EOR. Le second objectif de ce travail était de développer une nouvelle méthode d'identification rapide des conditions d'obtention de la formulation optimale pour des systèmes SOW pétroliers et d'estimer le minimum de tension interfaciale H/E atteint, comme alternative à la méthode classique d'observation du comportement de phase à l'équilibre. Un intérêt particulier devait être porté à la formation de phases visqueuses indésirables rencontrées avec certains systèmes pétroliers.

Pour atteindre ce second objectif, un dispositif expérimental basé sur l'inversion de phase dynamique induite par une modification continue de la salinité ou de la température a été proposé au chapitre 2. La formulation optimale, définie comme le minimum de tension interfaciale des systèmes SOW, se traduit par plusieurs autres phénomènes physicochimiques plus faciles à détecter : la formation spontanée d'un système WIII à l'équilibre, un minimum de stabilité de l'émulsion sous agitation et son inversion d'un type E/H vers H/E ou inversement. Le protocole employé permet un repérage précis de l'inversion de phase induite par un balayage en température (PIT) ou en salinité (SPI) (figure 1). L'inversion de phase peut être détectée par différentes techniques complémentaires telles que la conductimétrie, la rhéologie et la rétrodiffusion de lumière [169,170,174].

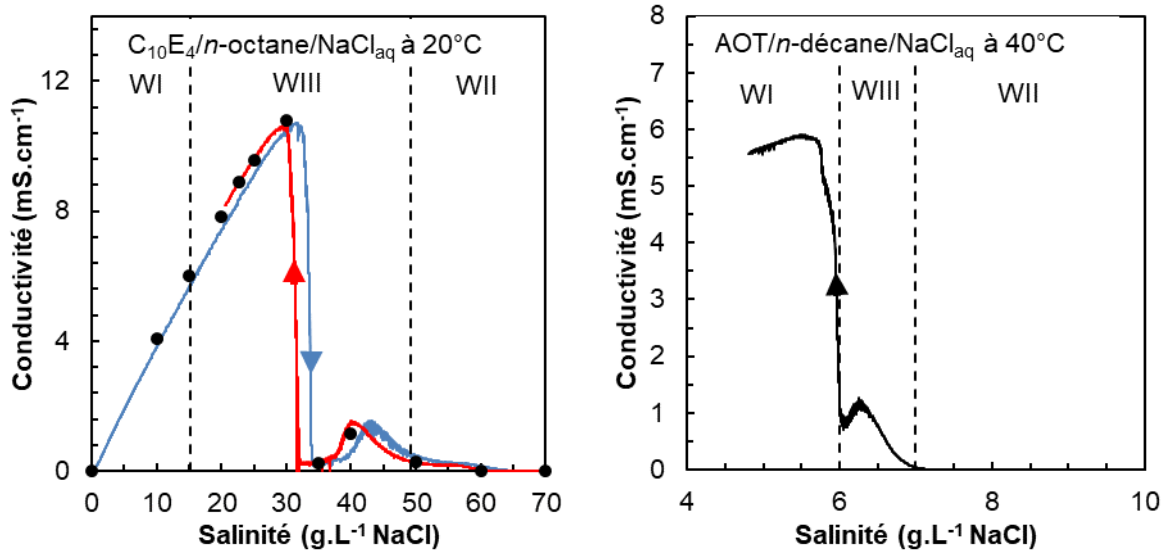


Figure Conclusion.1 : (gauche) Inversion de phase en salinité (SPI) du système 3wt% $C_{10}E_4$/n-octane/$NaCl_{aq}$ à 20°C avec fw = 0,5 enregistré en augmentant (courbe bleue) et en diminuant (courbe rouge) continuellement la salinité de la phase aqueuse et valeurs de conductivité des systèmes SOW émulsionnés après pré-équilibrage (points noirs).
(droite) SPI du système 5% AOT/n-Decane/$NaCl_{aq}$ à 40°C avec fw = 0,5 enregistrée en diminuant la salinité de la phase aqueuse

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Sur le plan pratique, la conductimétrie reste la méthode de détection de l'inversion de phase à privilégier pour les applications EOR, car elle permet de repérer plus précisément la salinité optimale quand le ratio eau/huile (WOR) est proche de l'unité. Nous avons montré qu'elle était parfaitement applicable aux systèmes pétroliers, formulés avec des mélanges de tensioactifs industriels, pour repérer les conditions optimales et aussi pour savoir si le système de tensioactifs utilisé est bien adapté au brut (figure 2). En effet, les essais d'inversion de phase dynamique de divers bruts pétroliers mettent bien en évidence la corrélation entre la présence de phases visqueuses à l'équilibre, avec des tensions interfaciales élevées, et la non-inversion de l'émulsion en dynamique. Cette méthode permet donc d'identifier rapidement les systèmes qui ne permettent pas d'obtenir les tensions interfaciales ultra-basses recherchées.

Une estimation de la valeur de tension interfaciale H/E minimale peut également être obtenue à partir du profil d'inversion de phase détecté par rhéologie ou par conductimétrie dans le cas de systèmes SOW ne donnant pas de phases visqueuses. La méthodologie développée ici est donc performante et beaucoup plus rapide (environ 30 min) que la méthode conventionnelle reposant sur l'observation du comportement de phase à l'équilibre de systèmes SOW pétroliers dont la mise en équilibre peut nécessiter des semaines voire des mois. La rapidité avec laquelle cette méthode détecte la formulation optimale en fait une technique de choix pour passer au crible de nombreux tensioactifs et co-tensioactifs candidats et pour évaluer l'influence des variables de formulation sur les systèmes EOR. Enfin, cette technique est bien adaptée pour déterminer la nature et la concentration des additifs à sélectionner pour atteindre le minimum de tension interfaciale (figure II.36). Ce type de problématique se rencontre au cours de diverses opérations pétrolières :

- La démulsification du pétrole brut en entrée de raffinerie qui se trouve sous la forme d'une émulsion E/H pour laquelle il faut trouver la formulation optimale pour accélérer la séparation de phase.
- Le nettoyage proche-puits, pour diminuer les pertes d'injection lors de la phase de récupération secondaire (injection d'eau).
- La dispersion maritime des hydrocarbures pour favoriser la formation de fines goutellettes d'huile dans l'eau du fait de la baisse de tension interfaciale. Les hydrocarbures ainsi traités deviennent plus facilement métabolisables par les micro-organismes marins.

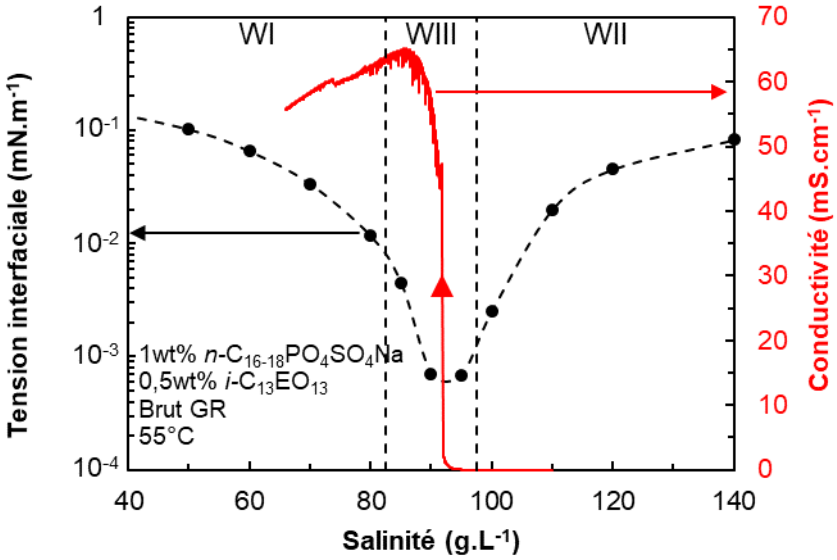


Figure Conclusion.2 : Repérage de la formulation optimale du système [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$]/Huile GR/$NaCl_{aq}$ à WOR=1 et à 55°C par SPI dynamique en diminuant la salinité de la phase aqueuse (courbe rouge) et par mesure de tension interfaciale H/E (points noirs) du système à l'équilibre

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Outre le gain de temps pour repérer la formulation optimale de systèmes SOW industriels, les inversions de phase dynamique salino- et thermo-induites présentent un grand intérêt sur le plan académique. Elles peuvent être utilisées pour étudier l'influence de la température et de la salinité sur les propriétés amphiphiles des tensioactifs et fournir ainsi des descripteurs pertinents facilitant le choix des tensioactifs les plus appropriés pour une application donnée. Cet aspect de la méthode est traité de façon approfondie dans le chapitre 3 où de nombreux tensioactifs purs et industriels ont été étudiés en mesurant leur influence sur la PIT et la SPI d'un système SOW de référence $C_{10}E_4$/*n*-octane/Eau.

La méthode d'évaluation de l'hydrophilie, appelée PIT-Slope [223,224], a permis un classement des tensioactifs EOR qui s'est révélée être en accord avec leurs caractéristiques moléculaires, (longueur de la chaîne hydrocarbonée, nombre de groupes d'oxyde d'éthylène EO et de propylène PO). Si l'impact de la température sur l'hydrophilie des tensioactifs demeure une donnée importante, l'effet de la salinité l'est plus encore car c'est la variable de balayage en EOR. Ces mesures ont permis de construire une nouvelle méthode de classification des tensioactifs, appelée SPI-Slope, qui traduit l'impact de la salinité sur leur hydrophilie effective. Cette méthode est analogue à celle de la PIT-Slope avec comme variable de formulation la salinité, changée en continu en utilisant la technique de l'inversion de phase dynamique décrite au chapitre 2.

La SPI-Slope permet de classer de manière relative les tensioactifs suivant leur salino-résistance. Elle permet également de quantifier la contribution des différents groupements chimiques à l'hydrophilie et à la sensibilité au sel des tensioactifs. C'est donc un descripteur de choix pour expliquer les variations de salinité optimale observées lorsqu'on remplace un tensioactif EOR par un autre. L'utilisation conjointe de la SPI-Slope et de la PIT-Slope a permis de construire la première carte traduisant graphiquement l'influence de la température et de la salinité sur l'hydrophilie des tensioactifs (figure 3). Grace à cette nouvelle représentation, il est facile de savoir, à partir de la position du tensioactif sur la carte, si son hydrophilie est plus influencée par des variations de température ou de salinité. En plus d'être un outil intéressant pour concevoir de nouveaux tensioactifs adaptés à une application donnée, cette représentation pourrait être utilisée pour effectuer des contrôles qualités sur des tensioactifs industriels et vérifier leur conformité par rapport à des échantillons de référence.

Le chapitre 5 présente un exemple pratique d'utilisation de cette représentation dans le cadre EOR où elle permet, pour une huile pétrolière donnée, l'identification de mélanges de tensioactifs équivalents qui ne changent pas les conditions d'obtention de la formulation optimale (figure V.1) mais qui peuvent présenter une efficacité supérieure en terme de pouvoir solubilisant.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

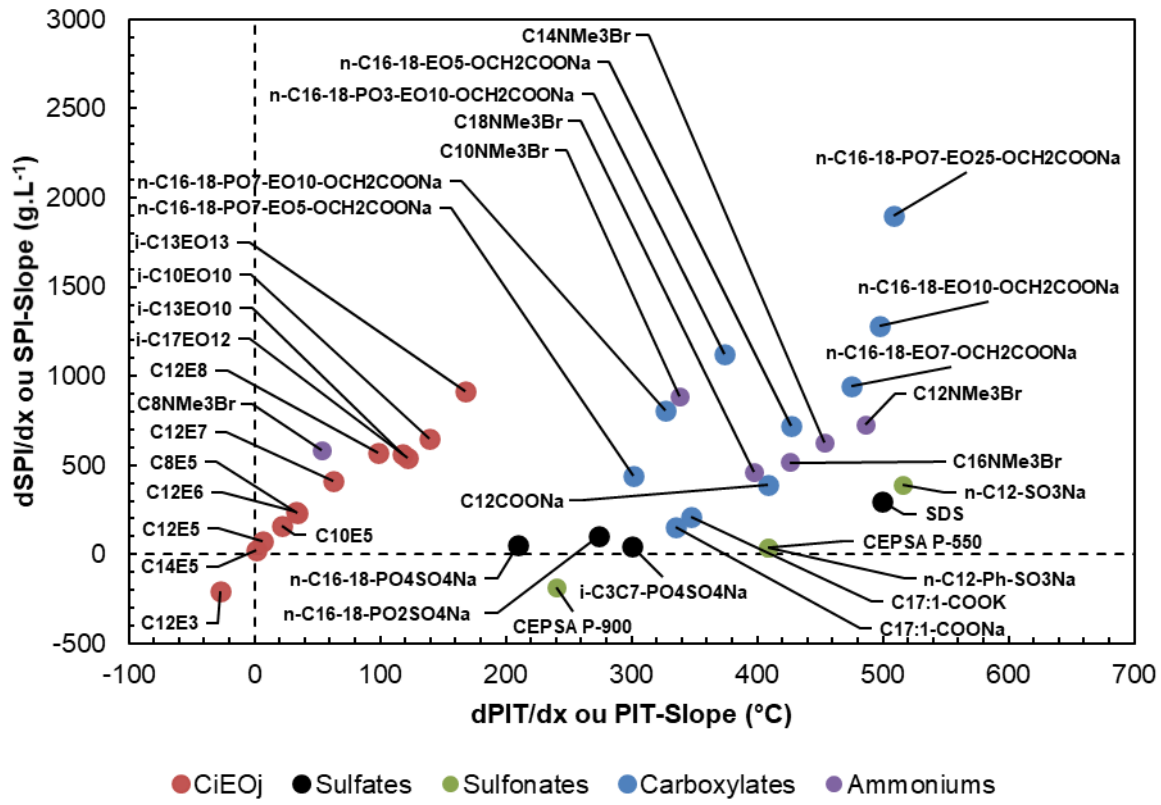


Figure Conclusion.3 : Carte 2D représentant l'hydrophilie globale des tensioactifs suivant l'influence de la température (PIT-Slope) et de la salinité (SPI-Slope)

Les résultats décrits dans le chapitre 3 apportent une réponse partielle à l'objectif principal de la thèse en fournissant deux descripteurs rendant compte de l'impact de la salinité et de la température sur l'activité interfaciale des tensioactifs utilisés en EOR. L'étude des espèces amphiphiles endogènes a été effectuée dans le chapitre 4 où l'hydrophilie d'acides naphténiques naturels et commerciaux a été caractérisée suivant la méthode de la PIT-Slope. Les résultats obtenus indiquent que la structure aliphatique et aromatique ainsi que la position du groupement carboxylate du tensioactif endogène influent énormément sur son hydrophilie. Cette méthode peut aussi permettre de comparer ces espèces de manière relative avec les valeurs des tensioactifs synthétiques déterminées dans le chapitre 3. Ce chapitre présente également une nouvelle méthode d'extraction du matériau interfacial d'un pétrole brut. Cette extraction est basée sur la formation d'une microémulsion triphasique $C_{10}E_4$/Brut + décaline/Eau qui concentre les amphiphiles endogènes du pétrole au sein de la phase médiane. Le prélèvement de cette phase permet d'isoler le matériau interfacial qui est analysé par spectrométrie de masse haute résolution (FT-ICR). Ces analyses montrent que l'extraction du matériau interfacial par des microémulsions optimales permet d'isoler plus d'espèces polaires que les méthodes précédemment décrites dans la littérature.

Le chapitre 4 décrit également la mesure de la lipophilie apparente des bruts (EACN) par inversion de phase dynamique en température et en salinité. Cette double approche montre que les valeurs de EACN ainsi déterminées ne sont pas univoques comme le supposent les expressions classiques du HLD car elles dépendent du type de tensioactif utilisé (ionique ou non-ionique) et de la variable de formulation employée pour le balayage (température ou salinité). Cette variation de la valeur de l'EACN s'explique par les effets antagonistes de la salinité et de la température sur les tensioactifs ioniques ainsi que les différents modes de diminution de l'hydrophilie qu'ils induisent sur les tensioactifs non-ioniques (figure 4).

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Cette étude permet d'établir sans ambiguïté la non-universalité du concept d'EACN comme descripteur d'hydrophobie des huiles.

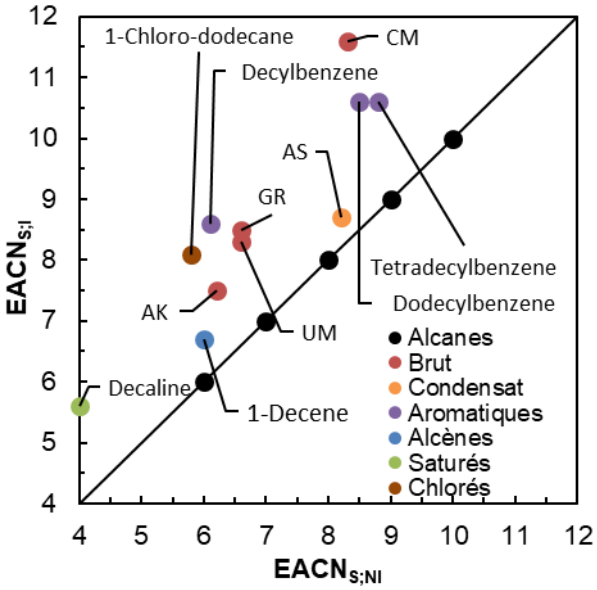


Figure Conclusion.4 : Comparaison entre l'EACN des huiles déterminé par variation continue de la salinité avec le tensioactif ionique i-$C_3C_7PO_4SO_4Na$ ($EACN_{S;I}$) et le tensioactif non-ionique pur $C_{10}E_4$ ($EACN_{S;NI}$)

Enfin le chapitre 5 présente une synthèse de tous les descripteurs déterminés dans les chapitres précédents pour les tensioactifs synthétiques et les huiles pétrolières. Nous avons été amenés à proposer une nouvelle équation de prédiction de la formulation optimale plus adaptée au domaine des applications EOR que la version classique du HLD. Cette équation s'appuie sur la prédiction des paramètres classiques du HLD suivant les descripteurs de PIT-Slope et de SPI-Slope ainsi que sur la détermination d'un EACN spécifique au système de tensioactifs.

$$Ln(S^*) = k\left(M_{eq}, \frac{dPIT}{dx}, \frac{dSPI}{dx}\right).EACN_S - \sigma\left(M_{eq}, \frac{dPIT}{dx}, \frac{dSPI}{dx}\right) - c_T\left(M_{eq}, \frac{dPIT}{dx}, \frac{dSPI}{dx}\right).(PIT - 25) \quad (1)$$

Avec les paramètres spécifiques de l'équation ci-dessous :

$$c_T\left(M_{eq}, \frac{dPIT}{dx}, \frac{dSPI}{dx}\right) = A.M_{eq} + B.\frac{dPIT}{dx} + C.\frac{dSPI}{dx} + D \quad avec\ A, B, C, D\ constantes \quad (2)$$

$$k\left(M_{eq}, \frac{dPIT}{dx}, \frac{dSPI}{dx}\right) = E.M_{eq} + F.\frac{dPIT}{dx} + G.\frac{dSPI}{dx} + H \quad avec\ E, F, G, H\ constantes \quad (3)$$

$$\sigma\left(M_{eq}, \frac{dPIT}{dx}, \frac{dSPI}{dx}\right) = I.M_{eq} + J.\frac{dPIT}{dx} + K.\frac{dSPI}{dx} + L \quad avec\ I, J, K, L \quad constantes \quad (4)$$

$$EACN_s = \sum\left(x_{i;I}EACN_{S;I}\right) + \sum\left(x_{i;NI}EACN_{S;NI}\right) \quad (5)$$

Cette équation prédictive apparait adaptée aux systèmes pétroliers incluant des tensioactifs rallongés et pourrait être utilisée pour estimer la salinité optimale à une température donnée (figure 5).

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Cette prédiction pourrait aussi être utilisée pour trouver un système de tensioactifs permettant d'obtenir une microémulsion WIII suivant des conditions de salinité et de température imposées avec un brut pétrolier inconnu.

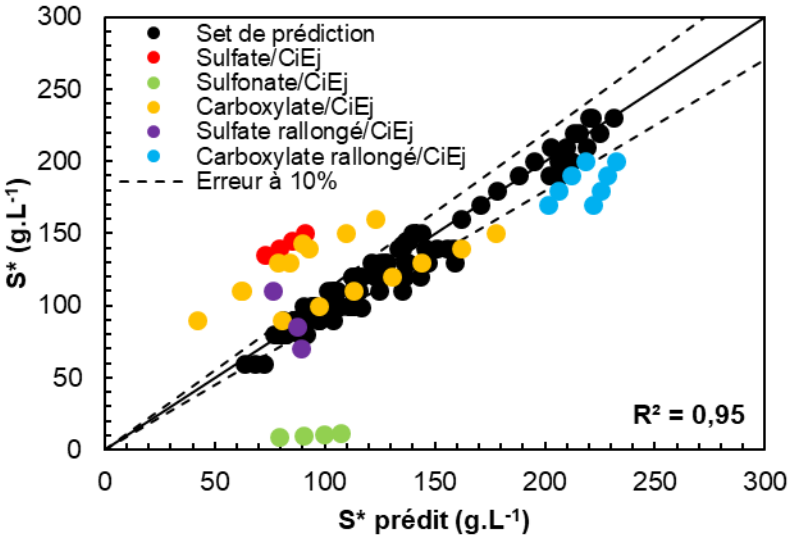


Figure Conclusion.5 : Comparaison entre la salinité optimale obtenue pour différents systèmes SOW pétroliers suivant différentes conditions de température et celle prédite par l'équation (V.9). Les points noirs indiquent les salinités optimales expérimentales vs celles prédites pour les systèmes SOW utilisés pour la détermination des corrélations

En conclusion, ce travail montre que les inversions de phase dynamiques thermo- ou salino-induites sont des techniques excellentes pour évaluer quantitativement l'amphiphilie des tensioactifs endogènes et exogènes. Elles permettent également de prédire le comportement de phase à l'équilibre de systèmes SOW à WOR=1 y compris lorsque les tensioactifs sont de grade technique et les huiles extrêmement complexes comme les bruts pétroliers. Le champ d'application de l'inversion de phase dynamique dépasse largement le cadre EOR et des applications sont envisageables dans les domaines de l'agroalimentaire, la détergence, la pharmacie ou la cosmétique.

Sur le plan académique, ces deux méthodes d'inversions de phase dynamiques pourraient être utilisées pour déterminer rapidement et précisément les paramètres τ et δ de l'équation « normalisée » du HLD (Eq. 6) exprimant la sensibilité des tensioactifs non-ioniques à la température et à la salinité [37]. Il suffit en effet de représenter graphiquement l'évolution linéaire des températures T* et des salinités S* d'inversion de phase des systèmes Tensioactif/*n*-alcanes/$NaCl_{aq}$ en fonction du nombre de carbones des *n*-alcanes. Dans ces conditions, l'équation 6 se simplifie car, à la formulation optimale, HLD_N est égal à 0 et l'EACN des *n*-alcanes est, par définition, simplement égal au nombre de carbones. L'ordonnée à l'origine de la droite fournit la valeur du PACN du tensioactif et la pente permet d'en déduire les valeurs de τ ou de δ suivant que la variable de formulation est la température ou la salinité.

$$HLD_N = PACN - EACN + \tau(T - 25) + \delta[Sels] \quad (6)$$

Une autre application envisageable de l'inversion de phase salino-induite serait de comparer l'influence de différents sels sur la salinité optimale. Cette approche originale permettrait de jeter un nouveau regard concernant les effets de sels sur l'amphiphilie effective des tensioactifs et de confronter les résultats à la position des anions et cations du sel étudié dans la série d'Hofmeister.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Partie Expérimentale



© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

6.1. Mesures d'inversion de phase

6.1.1. Mesures de PIT

10mL du système SOW choisi est préparé dans un vial de 20 ml (hauteur 55 mm et de diamètre 25 mm) en utilisant une solution aqueuse de 10^{-2}M NaCl pour obtenir un signal détectable en conductivité. Le système est maintenu sous agitation continue en utilisant un barreau magnétique en forme de croix (18 mm de diamètre) à 500 rpm dans le cas d'huiles modèles et à 900 rpm dans le cas d'huiles pétrolières. Un premier cycle de chauffage/refroidissement est effectué avant toute mesure pour assurer une répartition homogène des composants au sein de l'émulsion. Cette émulsion est ensuite maintenue sous agitation à une température initiale environ 10°C en dessous de la PIT supposée pendant 10 minutes pour atteindre l'équilibre thermique. L'échantillon est ensuite soumis à deux cycles de chauffage/refroidissement à une vitesse imposée de 1°C.min^{-1}. La température de l'eau employée pour la thermorégulation est contrôlée à l'aide d'un ministat HUBER 125. La conductivité et la température sont mesurées simultanément par un conductimètre CDM 210 de MeterLab® équipé d'une sonde en platine couplée conductimétrie/température modèle CDC741T de Radiometer Analytical®. Le logiciel utilisé a été conçu au laboratoire sur une plate-forme LabVIEW 7.1 de National Instruments® pour effectuer l'acquisition en temps réel à raison de 2 données par seconde. Les profils de conductivité en fonction de la température pour les deux cycles de chauffage/refroidissement sont obtenus par traitement via Excel®. La méthode des tangentes parallèles est utilisée pour déterminer la température d'inversion de phase (PIT) du système grâce au logiciel de traitement de données Regressi®. La valeur de PIT indiquée est la moyenne des quatre températures déterminées sur les profils de chauffage et de refroidissement avec un écart type caractéristique de 0,5°C.

Pour une détection de l'inversion de phase en viscosité, le système SOW est gardé à l'équilibre et à 10°C pendant 24 heures avant d'être agité avec un ultra-turrax IKA pendant 30 secondes à 12000 rpm. A la suite de l'homogénéisation, 2mL du mélange est immédiatement placé sur un rhéomètre Kinexus conçu par Malvern® en vue d'une caractérisation rhéologique avec un mobile adapté. Les mobiles utilisés lors de cette étude sont les mobiles cône-plan de 6 cm de diamètre et 2° d'inclinaison modèle CP2/60 SS0078SS et cylindre coaxial de longueur 37 mm et de diamètre 34mm modèle MC34 SL0002SS avec son contenant de 30 mL modèle PC37 C0011AL. L'expérience est réalisée via une rampe ascendante de température de 1°C.min^{-1} effectuée par effet Peltier et avec une vitesse de cisaillement de 500 s^{-1} ou 1100 s^{-1} suivant la viscosité initiale de l'émulsion.

Dans le cas d'une détection de l'inversion de phase par rétrodiffusion de lumière, le système SOW est agité à 1000 rpm et la température est mesurée via une sonde indépendante de type T101 conçue par Radiometer Analytical®. La mesure de rétrodiffusion de lumière est assurée par une deuxième sonde munie d'une fibre optique USB2000+ émettrice et réceptrice de OceanOptics®. La source lumineuse utilisée est de type halogène modèle HL-2000-FHSA et le logiciel de traitement de données utilisé est SpectraSuite®. Les montées et descentes en température sont effectuées à la vitesse de 1°C.min^{-1} aux longueurs d'onde de 690 et 760 nm pour les bruts pétroliers et 525, 570, 620 et 675 nm pour les huiles modèles.

© 2020 Tous droits réservés.

6.1.2. Mesures de SPI

10 mL du système SOW choisi est préparé dans une cellule d'émulsification thermorégulée de 50 mm sur 140 mm (figure II.16). Les inversions de phase dynamiques par changement de salinité sont obtenues par variation continue de la concentration en sel de la phase aqueuse et sont détectées par mesure conductimétrique. La figure 1 présente les cotes de la cellule d'émulsification utilisée.

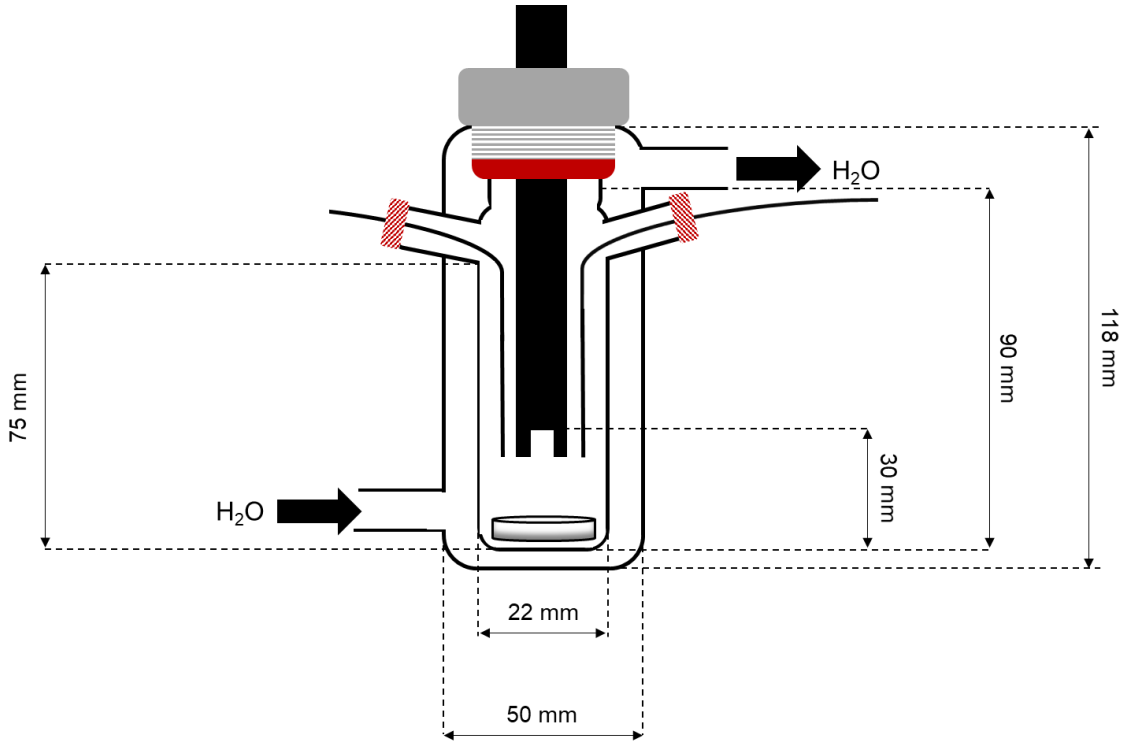


Figure VI.1 : Description géométrique de la cellule d'émulsification utilisée pour les expériences de SPI

La conductivité est enregistrée de la même façon que pour les mesures de PIT décrites en 6.1.1. Les données obtenues sont enregistrées via la plateforme LabVIEW 7.1 de National Instruments® qui effectue l'acquisition en temps réel de la conductivité, de la température et du temps toutes les secondes. Le volume de l'échantillon évolue lors de l'expérience en partant de 10mL pour arriver à 20mL. Durant l'expérience, l'échantillon est sous agitation continue à 500 rpm pour les huiles modèles et à 900 rpm pour les huiles pétrolières à l'aide d'un barreau magnétique en forme de croix. La température est également maintenue constante lors de l'expérience grâce à un ministat HUBER 125. Pour modifier de façon continue la salinité, une solution aqueuse contenant le système de tensioactifs et du sel (NaCl) concentré ou dilué est ajoutée à l'échantillon initial suivant un débit contrôlé de 0,05 $mL.min^{-1}$ grâce à un pousse-seringue Terumo® de 10mL conçu par KdScientific® modèle SS+10ES1. De manière simultanée, la phase huile est introduite à un débit équivalent pour maintenir le WOR constant ou à un débit différent selon le cas envisagé (maintien de la fraction massique entre les phases huileuse et aqueuse). L'utilisation d'un débit de 0,05 $mL.min^{-1}$ pour la phase aqueuse représente le meilleur compromis entre la durée de l'analyse et la cinétique réduite de perturbation de l'émulsion par l'augmentation de salinité, assurant ainsi des résultats reproductibles comme indiqué par la figure 2.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

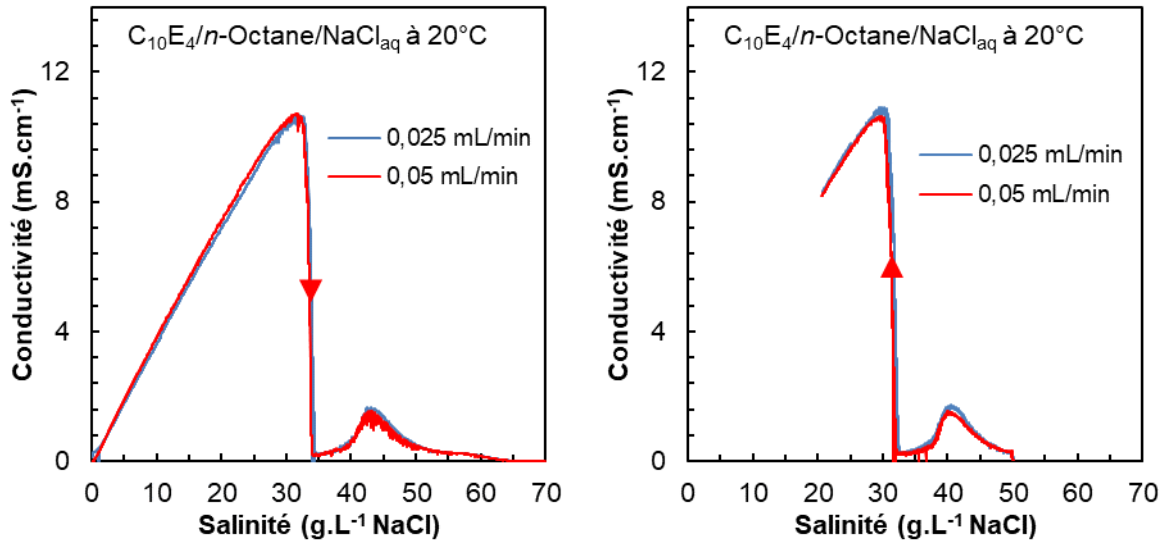


Figure VI.2 : Impact du débit de la solution aqueuse sur le profil d'inversion de phase dynamique en salinité selon une augmentation (gauche) et une diminution (droite) de la concentration en sel (NaCl) pour le système modèle 3wt% $C_{10}E_4$/n-octane/$NaCl_{aq}$ à 20°C avec un ratio massique fw = 0,5. Les expériences ont été réalisées avec une vitesse d'agitation de 900 rpm.

La procédure permet d'augmenter ou de diminuer continuellement la concentration en sel de la phase aqueuse de l'émulsion sous agitation sans aucune modification du ratio Eau/Huile ou de la concentration en tensioactifs. Augmenter la concentration en sel de la phase aqueuse requiert la dissolution d'une grande quantité de sel dans une phase aqueuse contenant des tensioactifs qui sont la plupart du temps peu résistants au sel. Pour éviter des problèmes d'inhomogénéité lors de l'injection, l'expérience inverse est souvent réalisée, à savoir la diminution de façon continue de la concentration en sel de l'échantillon par injection d'une solution aqueuse de tensioactifs sans sel. Cette expérience est notamment plus appropriée à l'étude des systèmes pétroliers pour lesquels l'obtention de la formulation optimale nécessite des concentrations en sel élevées. Une telle expérience peut être réalisée en 30 minutes.

La concentration en sel de la phase aqueuse, notée S(t) et exprimée en $g.L^{-1}$ NaCl, peut être calculée à chaque instant de l'expérience par la relation suivante.

$$S(t) = \frac{S_0 V_0 + t.S_i Q_i}{V_0 + t.Q_i} \qquad (VI.1)$$

Où S_0 et S_i sont les concentrations initiale et ajoutée en sel à l'émulsion de départ. t est le temps exprimé en minutes, V_0 est le volume de phase aqueuse initial exprimé en mL et Q_i représente le débit de la solution aqueuse injectée en $mL.min^{-1}$. Les valeurs de SPI sont déterminées à partir du profil d'inversion grâce à la méthode des tangentes applicable à partir du logiciel de traitement de données Regressi®. Les valeurs obtenues sont données suivant une précision de ± 0.5 $g.L^{-1}$ NaCl.

© 2020 Tous droits réservés.

6.1.3. Mesure de PIT-Slope

10mL du système 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-octane/10^{-2}M NaCl est préparé dans un vial de 20ml en versant 4,25 g d´une solution 10^{-2}M NaCl, 4,25 g d´octane, et 0,263 g de $C_{10}E_4$. Un premier cycle de chauffage/refroidissement est effectué pour vérifier la PIT du système de référence (23,9°C). Par la suite le tensioactif à caractériser est graduellement ajouté au système de référence et la PIT est mesurée entre chaque ajout conformément au protocole défini au 6.1.1. La conductivité et la température sont également enregistrées de la même façon que pour les mesures de PIT décrites en 6.1.1. Suite à ces mesures, les valeurs de PIT obtenues sont exprimées en fonction de la concentration en tensioactif ajouté dans le mélange de référence. La régression linéaire des valeurs de PIT en fonction de cette concentration donne la valeur de PIT-Slope du tensioactif.

6.1.4. Mesure de SPI-Slope

Pour la mesure de SPI-Slope, le système 3wt% $C_{10}E_4$/*n*-octane/H_2O est préparé de façon analogue à la méthode de la PIT-Slope. Le même montage expérimental que celui de l'inversion de phase en salinité (SPI) défini au 6.1.2 est utilisé pour réaliser la mesure suivant un gradient ascendant de salinité. La phase aqueuse concentrée en NaCl est ajoutée suivant un débit de 0,05 mL.min^{-1} alors que l'octane est ajouté avec un débit de 0,084 mL.min^{-1} pour garder une fraction massique entre l'eau et l'huile constante. De la même façon, la solution de *n*-octane contient 6wt% de $C_{10}E_4$ solubilisé pour conserver une concentration constante de 3wt% de $C_{10}E_4$ dans l'échantillon durant la mesure. Chaque mesure de SPI est précédée par l'ajout d'une certaine concentration du tensioactif à caractériser au système de référence. La concentration en tensioactif à caractériser n'étant pas maintenue constante lors de la mesure, elle doit être recalculée à l'obtention de la SPI par la relation suivante.

$$C_{TA}(SPI) = \frac{m_{TA}}{m_{aq} + m_{Huile} + m_{C10E4} + t_{SPI}(Q_{aq}.d_{aq} + Q_{Huile}.d_{Huile)}} \qquad (VI.2)$$

Avec m_{aq}, m_{Huile} et m_{C10E4} qui sont respectivement les masses initiales d'eau, de *n*-octane et de $C_{10}E_4$ (g) dans le mélange de référence. Q_{aq} et Q_{Huile} sont respectivement les débits massiques de phase aqueuse et huileuse injectées (mL.min^{-1}) avec d_{aq} et d_{Huile} leurs densités associées (g.mL^{-1}). t_{SPI} représente le temps nécessaire pour obtenir la SPI en minutes.

Suite à ces mesures, les valeurs de SPI obtenues sont exprimées en fonction de la concentration en tensioactif ajouté dans le mélange de référence. La régression linéaire des valeurs de SPI en fonction de cette concentration donne la valeur de SPI-Slope du tensioactif.

6.1.5. Extraction du matériau interfacial et mesure de ΔEACN

Les échantillons utilisés pour l'extraction du matériel interfacial sont préparés sur 20 g au total avec un rapport massique équivalent entre l'eau et l'huile. La phase huile contient 50wt% de brut ainsi qu'une masse équivalente de décaline, qui n'a aucune activité interfaciale, mais permet une formation du système microémulsion WIII requis pour l'extraction. Pour faciliter l'analyse en spectrométrie de masse, le tensioactif ultra-pur $C_{10}E_4$ est utilisé pour réaliser l'extraction. Toutes les quantités sont référencées dans le tableau 1 ci-dessous.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La formulation optimale est repérée par inversion de phase dynamique en température et le système WIII recherché est obtenu suite à la mise à l'équilibre du mélange à la PIT. De la valeur de PIT est déduit l'EACN de la phase huile avant extraction grâce à la corrélation entre la PIT des *n*-alcanes avec leurs ACN (voir Chapitre 2 et 4). Quand l'équilibre est atteint, la phase médiane est physiquement retirée à la température optimale grâce à une seringue de 2,5mL de marque Terumo®. Cette phase médiane est alors maintenue à une température de 4°C pour permettre son déphasage. A la suite de ce déphasage, la phase aqueuse contenant l'eau, le $C_{10}E_4$ et tout le matériel interfacial extrait est retirée par la même méthode et conditionnée pour une analyse ultérieure. Les échantillons sont transparents et stables dans le temps et vis-à-vis de la température. Pour la détermination de l'EACN après extraction, la même expérience de PIT est réalisée dans les mêmes conditions avec la phase huile surnageante du système WIII à l'équilibre obtenue précédemment. Le ΔEACN est calculé par différence entre les EACN obtenus après et avant extraction.

Tableau VI.1 : Quantités utilisés et rendements d'extraction associés pour les échantillons de matériel interfacial

Brut utilisé	H_2O (g)	$C_{10}E_4$ (g)	Brut (g)	Decaline (g)	PIT (°C)	MI extrait (g)	Rendement apparent (%)
CM	9,702	0,601	4,862	4,835	18,3	1,025	21,09
CM + 1éq Na_2CO_3	9,902	0,612	4,958	4,947	26,8	1,090	21,98
GR	9,701	0,600	4,849	4,859	17,5	0,157	3,25
GR + 1éq Na_2CO_3	9,709	0,600	4,840	4,877	18,9	0,534	11,04
UM	9,708	0,607	4,859	4,860	17,0	0,218	4,48
UM + 1éq Na_2CO_3	9,708	0,612	4,851	4,859	17,0	0,583	12,02
AK	9,707	0,613	4,853	4,870	16,1	0,783	16,14
AK + 1éq Na_2CO_3	9,707	0,606	4,855	4,852	16,3	0,595	12,25
DL	9,711	0,610	4,869	4,866	15,4	0,199	4,09

6.2. Etude de stabilité des émulsions suite à l'extraction du matériel interfacial

Les émulsions pétrolières réalisées dans le but de vérifier l'efficacité de l'extraction du matériau interfacial par voie microémulsion ont été analysées sur un Turbiscan modèle AGS équipé d'une source lumineuse infrarouge incidente (λ=880 nm) conçu par Formulaction®. Les analyses sont basées sur la théorie de la diffusion multiple de la lumière [338]. L'évolution de la stabilité de l'émulsion est mesurée par enregistrement de la lumière transmise à 180° et rétrodiffusée à 45°. Les déstabilisations d'émulsions étants assez rapides, la mesure de transmission est suffisante pour statuer sur l'état de stabilité de l'échantillon. Dans le cas contraire, l'analyse du signal rétrodiffusé peut également renseigner sur l'état de stabilité de la phase dispersée, notamment pour les émulsions très obscures [339]. Les différentes émulsions ont été réalisées sur 10mL en mélangeant 2mL de phase aqueuse à 10 $g.L^{-1}$ NaCl avec 8mL de phase huileuse composée de chaque brut (avant ou après extraction) dilué dans la décaline de manière à avoir une concentration d'asphaltènes de 1000 ppm. Les différents échantillons sont maintenus à l'équilibre et à température ambiante pendant 24 heures avant d'être émulsionnés pendant 2 minutes à 8000 rpm à l'aide d'un ultra-turrax modèle IKA.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La conductivité des émulsions est directement mesurée à la suite de l'agitation suivant le même dispositif utilisé pour la mesure de l'inversion de phase, puis l'échantillon est placé dans le Turbiscan AGS pour mesurer l'évolution de la stabilité de l'émulsion à raison de 1 scan toutes les 10 minutes. La mesure de stabilité est effectuée jusqu'à la déstabilisation complète de l'échantillon.

Après les analyses, les résultats sont traités par le logiciel de traitement de données Turbisoft Lab de Formulaction® qui permet de compiler tous les scans effectués lors de l'analyse pour représenter le pourcentage de lumière transmise et rétrodiffusée en fonction du temps et de la hauteur de l'émulsion.

6.3. Mesure de tension interfaciale

Les tensions interfaciales sont mesurées à l'aide d'un tensiomètre à goutte tournante modèle SDT conçu par KRÜSS GmbH® permettant des mesures jusqu'à des valeurs de 10^{-6} mN.m^{-1}. Les mesures ont été effectuées sur des systèmes SOW équilibrés à une température de 55°C et suivant différentes concentrations en sel dans la phase aqueuse. Les différentes phases de ces systèmes (aqueuse, huile et microémulsion) sont séparées puis conservées à 55°C durant une heure avant d'effectuer la mesure de tension interfaciale. Pour les systèmes SOW formant des microémulsion de type WI et WII à l'équilibre, une goutte de la phase huile (entre 2 et 10µL) est insérée dans un capillaire rempli avec 1mL de phase aqueuse. Pour les systèmes SOW présentant des microémulsion de type WIII à l'équilibre, une goutte de 2µL de phase huile contenant une petite proportion de phase médiane (moins de 1µL) est insérée dans le capillaire rempli de 1mL de phase aqueuse pour obtenir des mesures stables et représentatives comme indiqué dans la littérature [201].

Toutes les mesures ont été effectuées après une stabilisation complète du système SOW à l'intérieur du capillaire avec un volume de goutte constant. Chaque mesure a été répétée sur plus de 5 gouttes différentes en utilisant l'équation de Young-Laplace (Eq. 3).

$$\Delta P = 2\gamma H = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \qquad (VI.3)$$

Où ΔP est la différence de pression de Laplace de part et d'autre de l'interface. γ est la tension interfaciale. H représente la courbure moyenne avec R_1 et R_2 les rayons de courbure principaux [340]. Pour chaque goutte analysée, les valeurs de tension interfaciales ont été mesurées avec une précision de ±1.10^{-6} mN.m^{-1} comme indiqué par le fournisseur. Les valeurs reportées (Figures II.18 et II.19) sont les moyennes des valeurs obtenues pour 5 gouttes différentes avec une déviation de 30% pour les systèmes WIII et de 20% pour les systèmes WI et WII.

6.4. Analyse thermogravimétrique

Les expériences d'analyse thermogravimétrique (ATG) sont réalisées avec un appareil conçu par TA Instruments® de modèle TGA Q500. Environ 20 mg de chaque composé sont placés dans une nacelle en platine et une rampe de température de 10°C/min est appliquée de 25°C à 900°C sous atmosphère d'azote. La perte de masse est suivie en fonction du temps et de la température.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

6.5. Résonance magnétique nucléaire

6.5.1. Expériences RMN ^{1}H sur les huiles pétrolières et les asphaltènes

Pour l'analyse des huiles, 20µL de pétrole brut sont additionnés à 0,5mL de tétrachlorométhane CCl_4 pur pour assurer une solubilisation complète de l'huile. Une référence externe de D_2O est ajoutée au moyen d'un capillaire scellé interne au tube RMN pour permettre d'étalonner les déplacements chimiques sans perturber l'intégration des pics de l'échantillon. Dans le cas des asphaltènes, la méthode reste la même à l'exception de la préparation de l'échantillon composé d'une solution de 0,5mL de CCl_4 pur contenant 1wt% d'asphaltènes solides extraits par précipitation en diluant par 20 fois le brut avec du *n*-Heptane [262,270]. Les mesures sont réalisées sur un spectromètre Avance 300 conçu par Bruker®. La méthode « N-Proton-90 » utilisée consiste en une excitation de l'échantillon suivant un angle de 90° avec un temps de relaxation de 3 secondes et une accumulation de 16 scans.

6.5.2. Expériences RMN ^{13}C sur les huiles pétrolières et les asphaltènes

Pour les huiles pétrolières, 0,1mL de pétrole brut sont additionnés à 0,4mL de Chloroforme deutéré $CDCl_3$ permettant d'assurer une solubilisation complète de l'huile et d'étalonner les déplacements chimiques sans perturber l'intégration des pics de l'échantillon. Pour les asphaltènes, la méthode reste la même à l'exception de la préparation de l'échantillon composé d'une solution de 0,5mL de $CDCl_3$ contenant 10wt% d'asphaltènes solides extraits par la même méthode décrite au 6.4.1. Les mesures sont réalisées sur un spectromètre Avance 300 conçu par Bruker®.

La méthode « C13-DEC-30 » utilisée pour les huiles pétrolières consiste en une analyse découplée proton avec excitation de l'échantillon suivant un angle de 30°, un temps de relaxation de 2 secondes et une accumulation de 1024 scans. La même analyse est effectuée pour les asphaltènes mais avec une accumulation de 6000 scans dans le but d'accroitre la résolution des signaux.

6.6. Analyse élémentaire des asphaltènes

Les analyses élémentaires des asphaltènes des huiles CM et GR ont été effectuées sur un analyseur spécifique modèle Vario Micro Cube de chez Elementar Analysensystem GmbH® sous le mode CHNS. Les proportions des atomes d'hydrogène, de carbone, de soufre et d'azote sont analysées et exprimées en pourcentage massique. Le pourcentage massique d'atomes d'oxygène est également estimé par différence de masse avec celle de l'échantillon initial.

© 2020 Tous droits réservés.

6.7. Mesure de spectrométrie de masse par FT-ICR

6.7.1. Analyses des phases pétrolières en ESI+ et APPI+

Les échantillons de bruts ont été pré-solubilisées dans le toluène pour être repris dans un mélange méthanol/toluène (50/50 en volume) à une concentration finale de 1 mg.mL^{-1}. Les échantillons obtenus sont dopés avec 1% d'Acide formique en volume pour l'analyse ESI+.

Les analyses spectrométriques ont été effectuées à l'Université de Rouen au sein du laboratoire COBRA dirigé par le Professeur Carlos Afonso. Un instrument hybride FT-ICR quadripolaire modèle SolariX XR de chez Bruker Daltonics® équipé d'un aimant supraconducteur de 12T a été utilisé en mode electro-spray positif et avec une source de photoionisation positive à pression atmosphérique (10 à 10,6 eV avec une lampe Krypton) pour l'analyse APPI+. Le spectre de masse est enregistré sur une gamme de rapport m/z entre 147 et 1300 avec une longueur transitoire de 3,4 s. Le nombre de scans effectué est de 200 et le temps d'accumulation a été fixé à 50 ms pour améliorer significativement le rapport signal sur bruit. Toutes les analyses ont été effectuées avec un débit de 200 µL.h^{-1} en ESI+ et de 600 µL.h^{-1} en APPI+. Entre chaque mesure, un spectre « blanc » correspondant au solvant de dilution est enregistré pendant 2 minutes. Les gammes de rapport m/z sont également calibrées de façon externe en utilisant une solution standard de trifluoroacétate de sodium avant d'effectuer les analyses. Les conditions d'ionisation du mode ESI+ sont définies ci-dessous :

Débit du gaz de désolvatation : 4 L.min^{-1}
Température de source: 220°C
Tension capillaire: -4500 V
Pression du nébuliseur: 0,5 bar
Energie octopolaire: 350 V_{pp}
Limite basse quadripolaire : 150 m/z
Energie de collision quadripolaire: 1200 V_{pp}
Temps de vol : 0,8 ms

Les conditions d'ionisation du mode APPI+ sont définies ci-dessous :

Débit du gaz de désolvatation : 1 L.min^{-1}
Température de vaporisation: 250°C
Température de source: 220°C
Tension capillaire: -900 V
Pression du nébuliseur: 2 bar
Energie octopolaire: 350 V_{pp}
Limite basse quadripolaire : 200 m/z
Energie de collision quadripolaire: 1200 V_{pp}
Temps de vol : 0,8 ms

Le contrôle, l'acquisition et le traitement des données sont réalisés par les logiciels DataAnalysis (version 5.0), CERES (interface Matlab auto-développée) et Origin Pro (version 2016). A partir des formules brutes moléculaires et des masses exactes (marge d'erreur typiquement inférieure à 0,1 ppm) déterminées par l'analyse FT-ICR, le nombre d'insaturations est calculé comme suit :

$$DBE = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1 \qquad (VI.4)$$

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Avec c le nombre d'atomes de carbone, h le nombre d'atomes d'hydrogène et n le nombre d'atomes d'azote de la formule brute $C_cH_hN_nO_oS_s$ [75].

6.7.2. Analyses des matériaux interfaciaux en ESI-

Les échantillons de matériel interfacial ont été pré-solubilisées dans le Toluène pour être repris dans un mélange Methanol/Toluène (50/50 en volume) à une concentration finale de 10^{-5} mg.mL^{-1}. Les échantillons obtenus sont dopés avec 3% d'Hydroxyde d'ammonium en volume.

Pour les analyses spectrométriques, le même dispositif expérimental que pour les analyses ESI+ a été utilisé (voir 6.6.1) hormis au niveau des réglages suivants. Le nombre de scans effectué est de 300 et le temps d'accumulation a été fixé à 100 ms pour améliorer significativement le rapport signal sur bruit. Toutes les analyses ont été effectuées avec un débit de 80 µL.h^{-1}. Les conditions d'ionisation du mode ESI- sont définies ci-dessous:

Débit du gaz de désolvatation : 2,8 L.min^{-1}
Température de source: 220°C
Tension capillaire: 4708 V
Pression du nébuliseur: 2 bar
Energie octopolaire: 350 V_{pp}
Limite basse quadripolaire : 200 m/z
Energie de collision quadripolaire: 1200 V_{pp}
Temps de vol : 0,8 ms

Le contrôle, l'acquisition et le traitement des données sont réalisés suivant le même protocole défini en 6.6.1, avec le nombre d'insaturations calculé à l'aide de l'équation 4.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Références

[1] International Energy Agency. World Energy Outlook 2019. 2019.

[2] Muggeridge A, Cockin A, Webb K, Frampton H, Collins I, Moulds T, et al. Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. Phil Trans R Soc A 2014;372:20120320. https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0320.

[3] Mandal A. Chemical flood enhanced oil recovery: a review. IJOGCT 2015;9:241. https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2015.069001.

[4] Uren LC, Fahmy EH. Factors Influencing the Recovery of Petroleum from Unconsolidated Sands by Waterflooding. Transactions of the AIME 1927;77:318–35. https://doi.org/10.2118/927318-G.

[5] Howard A. Recovery of petroleum from oil-bearing sands. Google Patents; 1927.

[6] Ambastha A. Heavy-oil Recovery. Society of Petroleum Engineers; 2008.

[7] Liang J-T, Lee RL, Seright RS. Gel Placement in Production Wells. SPE Production & Facilities 1993;8:276–84. https://doi.org/10.2118/20211-PA.

[8] Green DW, Willhite GP. Enhanced oil recovery. Second edition. Richardson, Texas, USA: Society of Petroleum Engineers; 2018.

[9] Green DW, Hirasaki GJ, Pope GA, Willhite GP. Getting up to Speed: Surfactant Flooding. Richardson; Palo Alto: Society of Petroleum Engineers Ebrary, Incorporated [distributor; 2011.

[10] Stalkup FI. Status of Miscible Displacement. Journal of Petroleum Technology 1983;35:815–26. https://doi.org/10.2118/9992-PA.

[11] Christensen JR, Stenby EH, Skauge A. Review of WAG Field Experience. SPE Reservoir Evaluation & Engineering 2001;4:97–106. https://doi.org/10.2118/71203-PA.

[12] Brashear JP, Kuuskraa VA. The Potential and Economics of Enhanced Oil Recovery. Journal of Petroleum Technology 1978;30:1231–9. https://doi.org/10.2118/6350-PA.

[13] Healy RN, Reed RL. Physicochemical Aspects of Microemulsion Flooding. Society of Petroleum Engineers Journal 1974;14:491–501. https://doi.org/10.2118/4583-PA.

[14] Healy RN, Reed RL, Carpenter CW. A Laboratory Study of Microemulsion Flooding. Society of Petroleum Engineers Journal 1975;15:87–103. https://doi.org/10.2118/4752-PA.

[15] Reed RL, Healy RN. Some physicochemical aspects of microemulsion flooding: a review. Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding 1977:383–437.

[16] Anderson DR, Bidner MS, Davis HT, Manning CD, Scriven LE. Interfacial Tension and Phase Behavior in Surfactant-Brine-Oil Systems. SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma: Society of Petroleum Engineers; 1976. https://doi.org/10.2118/5811-MS.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[17] Robbins ML. Theory for the Phase Behavior of Microemulsions. In: Mittal KL, editor. Micellization, Solubilization, and Microemulsions, Boston, MA: Springer US; 1977, p. 713–54. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4157-4_14.

[18] Hsieh WC, Shah DO. The Effect of Chain Length of Oil and Alcohol As Well as Surfactant to Alcohol Ratio on the Solubilization, Phase Behavior and Interfacial Tension of Oil/Brine/Surfactant/Alcohol Systems. SPE International Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium, La Jolla, California: Society of Petroleum Engineers; 1977. https://doi.org/10.2118/6594-MS.

[19] Jones SC, Dreher KD. Cosurfactants in Micellar Systems Used for Tertiary Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers Journal 1976;16:161–7. https://doi.org/10.2118/5566-PA.

[20] Salter SJ. The Influence Of Type And Amount Of Alcohol On Surfactant-Oil-Brine Phase Behavior And Properties. SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado: Society of Petroleum Engineers; 1977. https://doi.org/10.2118/6843-MS.

[21] Healy RN, Reed RL, Stenmark DG. Multiphase Microemulsion Systems. Society of Petroleum Engineers Journal 1976;16:147–60. https://doi.org/10.2118/5565-PA.

[22] Scriven LE. Equilibrium Bicontinuous Structures. In: Mittal KL, editor. Micellization, Solubilization, and Microemulsions, Boston, MA: Springer US; 1977, p. 877–93. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4157-4_23.

[23] Shinoda K, Takeda H. The effect of added salts in water on the hydrophile-lipophile balance of nonionic surfactants: The effect of added salts on the phase inversion temperature of emulsions. Journal of Colloid and Interface Science 1970;32:642–6. https://doi.org/10.1016/0021-9797(70)90157-8.

[24] Miller CA, Hwan R-N, Benton WJ, Fort T. Ultralow interfacial tensions and their relation to phase separation in micellar solutions. Journal of Colloid and Interface Science 1977;61:554–68. https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90473-8.

[25] Winsor PA. Solvent properties of amphiphilic compounds. Butterworths Scientific Publications; 1954.

[26] Miller CA, Neogi P. Thermodynamics of microemulsions: Combined effects of dispersion entropy of drops and bending energy of surfactant films. AIChE J 1980;26:212–20. https://doi.org/10.1002/aic.690260204.

[27] Shah DO, Walker RD, Hsieh WC, Shah NJ, Dwivedi S, Nelander J, et al. Some Structural Aspects of Microemulsions and Co-Solubilized Systems. SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma: Society of Petroleum Engineers; 1976. https://doi.org/10.2118/5815-MS.

[28] Friberg S, Shinoda K. Microemulsions: Colloidal aspects. Adv Colloid Interface Sci 1975;4:281–300.

[29] Friberg S, Lapczynska I, Gillberg G. Microemulsions containing nonionic surfactants—The importance of the pit value. Journal of Colloid and Interface Science 1976;56:19–32. https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90142-9.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[30] Schulman JH, Stoeckenius W, Prince LM. Mechanism of Formation and Structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy. The Journal of Physical Chemistry 1959;63:1677–80. https://doi.org/10.1021/j150580a027.

[31] Moulik SP, Paul BK. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. Advances in Colloid and Interface Science 1998;78:99–195. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00063-3.

[32] Adamson AW. A model for micellar emulsions. Journal of Colloid and Interface Science 1969;29:261–7. https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90195-7.

[33] Levine S, Robinson K. Role of the diffuse layer in water-in-oil microemulsions. J Phys Chem 1972;76:876–86. https://doi.org/10.1021/j100650a015.

[34] Huh C. Interfacial tensions and solubilizing ability of a microemulsion phase that coexists with oil and brine. Journal of Colloid and Interface Science 1979;71:408–26. https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90249-2.

[35] Salager JL, Morgan JC, Schechter RS, Wade WH, Vasquez E. Optimum Formulation of Surfactant/Water/Oil Systems for Minimum Interfacial Tension or Phase Behavior. Society of Petroleum Engineers Journal 1979;19:107–15. https://doi.org/10.2118/7054-PA.

[36] Bourrel M, Salager JL, Schechter RS, Wade WH. A correlation for phase behavior of nonionic surfactants. Journal of Colloid and Interface Science 1980;75:451–61. https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90470-1.

[37] Aubry J-M, Ontiveros JF, Salager J-L, Nardello-Rataj V. Use of the normalized hydrophilic-lipophilic-deviation (HLDN) equation for determining the equivalent alkane carbon number (EACN) of oils and the preferred alkane carbon number (PACN) of nonionic surfactants by the fish-tail method (FTM). Advances in Colloid and Interface Science 2020;276:102099. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102099.

[38] Cayias JL, Schechter RS, Wade WH. Modeling Crude Oils for Low Interfacial Tension. Society of Petroleum Engineers Journal 1976;16:351–7. https://doi.org/10.2118/5813-PA.

[39] Salager J-L, Forgiarini A, Marquez R. Extended Surfactants Including an Alkoxylated Central Part Intermediate Producing a Gradual Polarity Transition-A Review of the Properties Used in Applications Such as Enhanced Oil Recovery and Polar Oil Solubilization in Microemulsions. J Surfactants Deterg 2019;22:935–72. https://doi.org/10.1002/jsde.12331.

[40] Acosta EJ. The HLD–NAC equation of state for microemulsions formulated with nonionic alcohol ethoxylate and alkylphenol ethoxylate surfactants. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2008;320:193–204. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.049.

[41] Acosta E, Szekeres E, Sabatini DA, Harwell JH. Net-Average Curvature Model for Solubilization and Supersolubilization in Surfactant Microemulsions. Langmuir 2003;19:186–95. https://doi.org/10.1021/la026168a.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[42] Acosta EJ, Kiran SK, Hammond CE. The HLD-NAC Model for Extended Surfactant Microemulsions. J Surfact Deterg 2012;15:495–504. https://doi.org/10.1007/s11743-012-1343-2.

[43] Marquez N, Anton R, Graciaa A, Lachaise J, Salager J-L. Partitioning of ethoxylated alkylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 1995;100:225–31. https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03184-F.

[44] Márquez N, Antón RE, Graciaa A, Lachaise J, Salager J-L. Partitioning of ethoxylated alkylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems. Part II: influence of hydrophobe branching. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 1998;131:45–9. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03944-1.

[45] Varadaraj R, Brons C. Molecular Origins of Crude Oil Interfacial Activity Part 3: Characterization of the Complex Fluid Rag Layer Formed at Crude Oil−Water Interfaces. Energy & Fuels 2007;21:1617–21. https://doi.org/10.1021/ef0606299.

[46] Varadaraj R, Brons C. Molecular Origins of Crude Oil Interfacial Activity. Part 4: Oil–Water Interface Elasticity and Crude Oil Asphaltene Films. Energy & Fuels 2012;26:7164–9. https://doi.org/10.1021/ef300830f.

[47] Barnes JR, Groen K, On A, Dubey ST, Reznik C, Buijse MA, et al. Controlled Hydrophobe Branching To Match Surfactant To Crude Composition For Chemical EOR. SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2012. https://doi.org/10.2118/154084-MS.

[48] Hirasaki G, Miller CA, Puerto M. Recent Advances in Surfactant EOR. SPE Journal 2011;16:889–907. https://doi.org/10.2118/115386-PA.

[49] Raffa P, Broekhuis AA, Picchioni F. Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review. Journal of Petroleum Science and Engineering 2016;145:723–33. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.07.007.

[50] Bera A, Belhaj H. Ionic liquids as alternatives of surfactants in enhanced oil recovery—A state-of-the-art review. Journal of Molecular Liquids 2016;224:177–88. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.105.

[51] Lu J, Liyanage PJ, Solairaj S, Adkins S, Arachchilage GP, Kim DH, et al. New surfactant developments for chemical enhanced oil recovery. Journal of Petroleum Science and Engineering 2014;120:94–101. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.05.021.

[52] Lu J, Britton C, Solairaj S, Liyanage PJ, Kim DH, Adkins S, et al. Novel Large-Hydrophobe Alkoxy Carboxylate Surfactants for Enhanced Oil Recovery. SPE Journal 2014;19:1024–34. https://doi.org/10.2118/154261-PA.

[53] Yang HT, Britton C, Liyanage PJ, Solairaj S, Kim DH, Nguyen QP, et al. Low-Cost, High-Performance Chemicals for Enhanced Oil Recovery. SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2010. https://doi.org/10.2118/129978-MS.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[54] Zhao J, Dai C, Ding Q, Du M, Feng H, Wei Z, et al. The structure effect on the surface and interfacial properties of zwitterionic sulfobetaine surfactants for enhanced oil recovery. RSC Adv 2015;5:13993–4001. https://doi.org/10.1039/C4RA16235H.

[55] Gao B, Sharma MM. A New Family of Anionic Surfactants for Enhanced-Oil-Recovery Applications. SPE Journal 2013;18:829–40. https://doi.org/10.2118/159700-PA.

[56] Bourrel M, Passade-Boupat N. Crude Oil Surface Active Species: Consequences for Enhanced Oil Recovery and Emulsion Stability. Energy Fuels 2018;32:2642–52. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02811.

[57] Russell LS. A heritage of light: lamps and lighting in the early Canadian home 1968.

[58] Baldwin H. Oil Strategy in World War II. American Petroleum Institute Quarterly–Centennial Issue 1959.

[59] Statistical review of world energy 2018.

[60] Ritchie H, Roser M. Fossil fuels. Our World in Data 2017.

[61] Schobert H. Chemistry of fossil fuels and biofuels. Cambridge University Press; 2013.

[62] Speight JG. The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations. Journal of Petroleum Science and Engineering 1999;22:3–15. https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00051-5.

[63] Beal C. The Viscosity of Air, Water, Natural Gas, Crude Oil and Its Associated Gases at Oil Field Temperatures and Pressures. Transactions of the AIME 1946;165:94–115. https://doi.org/10.2118/946094-G.

[64] Keleşoğlu S, Pettersen BH, Sjöblom J. Flow properties of water-in-North Sea heavy crude oil emulsions. Journal of Petroleum Science and Engineering 2012;100:14–23. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.11.006.

[65] Travers C, Tocqué E. Pétrole. Techniques de l'ingénieur 2016.

[66] Sjöblom J, Aske N, Harald Auflem I, Brandal Ø, Erik Havre T, Sæther Ø, et al. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Advances in Colloid and Interface Science 2003;100–102:399–473. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00066-0.

[67] Koots JA, Speight JG. Relation of petroleum resins to asphaltenes. Fuel 1975;54:179–84. https://doi.org/10.1016/0016-2361(75)90007-1.

[68] Rodgers RP, McKenna AM. Petroleum Analysis. Anal Chem 2011;83:4665–87. https://doi.org/10.1021/ac201080e.

[69] Marshall AG, Rodgers RP. Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. Acc Chem Res 2004;37:53–9. https://doi.org/10.1021/ar020177t.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[70] Rodgers RP, Blumer EN, Hendrickson CL, Marshall AG. Stable isotope incorporation triples the upper mass limit for determination of elemental composition by accurate mass measurement. J Am Soc Mass Spectrom 2000;11:835–40. https://doi.org/10.1016/S1044-0305(00)00158-6.

[71] Hughey CA, Rodgers RP, Marshall AG. Resolution of 11 000 Compositionally Distinct Components in a Single Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum of Crude Oil. Anal Chem 2002;74:4145–9. https://doi.org/10.1021/ac020146b.

[72] Xian F, Hendrickson CL, Marshall AG. High Resolution Mass Spectrometry. Anal Chem 2012;84:708–19. https://doi.org/10.1021/ac203191t.

[73] Panda SK, Andersson JT, Schrader W. Characterization of Supercomplex Crude Oil Mixtures: What Is Really in There? Angew Chem Int Ed 2009;48:1788–91. https://doi.org/10.1002/anie.200803403.

[74] Cho Y, Ahmed A, Islam A, Kim S. Developments in FT-ICR MS instrumentation, ionization techniques, and data interpretation methods for petroleomics. Mass Spec Rev 2015;34:248–63. https://doi.org/10.1002/mas.21438.

[75] Kim S, Kramer RW, Hatcher PG. Graphical Method for Analysis of Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra of Natural Organic Matter, the Van Krevelen Diagram. Anal Chem 2003;75:5336–44. https://doi.org/10.1021/ac034415p.

[76] Kim YH, Kim S. Improved abundance sensitivity of molecular ions in positive-ion APCI MS analysis of petroleum in toluene. J Am Soc Mass Spectrom 2010;21:386–92. https://doi.org/10.1016/j.jasms.2009.11.001.

[77] Gutiérrez Sama S, Farenc M, Barrère-Mangote C, Lobinski R, Afonso C, Bouyssière B, et al. Molecular Fingerprints and Speciation of Crude Oils and Heavy Fractions Revealed by Molecular and Elemental Mass Spectrometry: Keystone between Petroleomics, Metallopetroleomics, and Petrointeractomics. Energy Fuels 2018;32:4593–605. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03218.

[78] Giesy JP, Anderson JC, Wiseman SB. Alberta oil sands development. Proceedings of the National Academy of Sciences 2010;107:951–2. https://doi.org/10.1073/pnas.0912880107.

[79] Liu S, Miller CA, Li RF, Hirasaki G. Alkaline/Surfactant/Polymer Processes: Wide Range of Conditions for Good Recovery. SPE Journal 2010;15:282–93. https://doi.org/10.2118/113936-PA.

[80] Olajire AA. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. Energy 2014;77:963–82. https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.09.005.

[81] Shutang G, Qiang G. Recent progress and evaluation of ASP flooding for EOR in Daqing oil field. SPE EOR Conference at Oil & Gas West Asia, Muscat, Oman: Society of Petroleum Engineers; 2010. https://doi.org/10.2118/127714-MS.

[82] Rosen MJ, Kunjappu JT. Surfactants and interfacial phenomena. 4th ed. Hoboken, N.J: Wiley; 2012.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[83] Tadros TF. Surfactants. Academic Pr; 1984.

[84] Schechter RS, Bourrel M. Microemulsions and related systems: formulation, solvency, and physical properties. M. Dekker; 1988.

[85] Davis HT, Scriven LE. Stress and Structure in Fluid Interfaces. In: Prigogine I, Rice SA, editors. Advances in Chemical Physics, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2007, p. 357–454. https://doi.org/10.1002/9780470142691.ch6.

[86] Gogarty WB. Oil recovery with surfactants: history and a current appraisal. Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding, Elsevier; 1977, p. 27–54. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-641750-0.50006-2.

[87] Austad T, Fjelde I, Veggeland K, Taugbøl K. Physicochemical principles of low tension polymer flood. Journal of Petroleum Science and Engineering 1994;10:255–69. https://doi.org/10.1016/0920-4105(94)90085-X.

[88] Molinier V, Klimenko A, Loriau M, Ligiero L, Bourrel M, Passade-Boupat N. Isolation and Characterization of Endogenous Crude Oil Surface Active Species and their Implication in the Formulation of Surfactants for EOR, Pau, France: 2019. https://doi.org/10.3997/2214-4609.201900111.

[89] Elmahrabrobert M, Rosilio V, Bolzinger M, Chaminade P, Grossiord J. Assessment of oil polarity: Comparison of evaluation methods. International Journal of Pharmaceutics 2008;348:89–94. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2007.07.027.

[90] Salager J-L, Antón RE, Anderez JM, Aubry J-M. Formulation des micro-émulsions par la méthode HLD. Techniques de l'Ingénieur 2001;157:2001.

[91] Salager SE, Tyrode EC, Celis M-T, Salager J-L. Influence of the Stirrer Initial Position on Emulsion Morphology. Making Use of the Local Water-to-Oil Ratio Concept for Formulation Engineering Purpose. Industrial & Engineering Chemistry Research 2001;40:4808–14. https://doi.org/10.1021/ie010196r.

[92] Bancroft WD. The Theory of Emulsification, V. The Journal of Physical Chemistry 1912;17:501–19. https://doi.org/10.1021/j150141a002.

[93] Bancroft WD. The Theory of Emulsification, VI. The Journal of Physical Chemistry 1914;19:275–309. https://doi.org/10.1021/j150157a002.

[94] Ostwald Wa. Beiträge zur Kenntnis der Emulsionen. Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide 1910;6:103–9. https://doi.org/10.1007/BF01465754.

[95] Selker AH, Sleicher CA. Factors affecting which phase will disperse when immiscible liquids are stirred together. The Canadian Journal of Chemical Engineering 1965;43:298–301. https://doi.org/10.1002/cjce.5450430606.

[96] Sottmann T, Stubenrauch C. Phase behaviour, interfacial tension and microstructure of microemulsions. Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives 2009:1–47.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[97] Winsor PA. Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure, and theoretical significance of liquid crystalline solutions. Chemical Reviews 1968;68:1–40. https://doi.org/10.1021/cr60251a001.

[98] Friberg S, Mandell L, Larsson M. Mesomorphous phases, a factor of importance for the properties of emulsions. Journal of Colloid and Interface Science 1969;29:155–6.

[99] Langevin D, Guest D, Meunier J. Correlation between interfacial tension and microemulsion structure in winsor equilibria. Role of the surfactant film curvature properties. Colloids and Surfaces 1986;19:159–70. https://doi.org/10.1016/0166-6622(86)80333-X.

[100] Cazabat AM, Langevin D, Meunier J, Pouchelon A. Critical behavior in microemulsions. Advances in Colloid and Interface Science 1982;16:175–99. https://doi.org/10.1016/0001-8686(82)85016-1.

[101] Verhoeckx GJ, de Bruyn PL, Overbeek JThG. On understanding microemulsions. Journal of Colloid and Interface Science 1987;119:409–21. https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90287-6.

[102] Graciaa A, Fortney LN, Schechter RS, Wade WH, Yiv S. Criteria for Structuring Surfactants To Maximize Solubilization of Oil and Water: Part 1-Commercial Nonionics. Society of Petroleum Engineers Journal 1982;22:743–9. https://doi.org/10.2118/9815-PA.

[103] Verkruyse LA, Salter SJ. Potential Use of Nonionic Surfactants in Micellar Flooding. SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium, Phoenix, Arizona: Society of Petroleum Engineers; 1985. https://doi.org/10.2118/13574-MS.

[104] Barakat Y, Fortney LN, Schechter RS, Wade WH, Yiv SH, Graciaa A. Criteria for structuring surfactants to maximize solubilization of oil and water. Journal of Colloid and Interface Science 1983;92:561–74. https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90177-7.

[105] Zhao P, Jackson A, Britton C, Kim DH, Britton LN, Levitt D, et al. Development of High-Performance Surfactants for Difficult Oils. SPE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2008. https://doi.org/10.2118/113432-MS.

[106] Levitt D, Jackson A, Heinson C, Britton LN, Malik T, Dwarakanath V, et al. Identification and Evaluation of High-Performance EOR Surfactants. SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2006. https://doi.org/10.2118/100089-MS.

[107] Tagavifar M, Fortenberry R, de Rouffignac E, Sepehrnoori K, Pope GA. Heavy-Oil Recovery by Combined Hot Water and Alkali/Cosolvent/Polymer Flooding. SPE Journal 2016;21:074–86. https://doi.org/10.2118/170161-PA.

[108] Gogarty WB. Oil recovery with surfactants: history and a current appraisal. Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding, Elsevier; 1977, p. 27–54.

[109] Holm LW. Soluble oils for improved oil recovery. Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding, Elsevier; 1977, p. 453–85.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[110] Hirasaki GJ. Application of the Theory of Multicomponent, Multiphase Displacement to Three-Component, Two-Phase Surfactant Flooding. Society of Petroleum Engineers Journal 1981;21:191–204. https://doi.org/10.2118/8373-PA.

[111] Foster WR. A Low-Tension Waterflooding Process. Journal of Petroleum Technology 1973;25:205–10. https://doi.org/10.2118/3803-PA.

[112] Hill HJ, Reisberg J, Stegemeier GL. Aqueous Surfactant Systems For Oil Recovery. Journal of Petroleum Technology 1973;25:186–94. https://doi.org/10.2118/3798-PA.

[113] Cayias JL, Schechter RS, Wade WH. The utilization of petroleum sulfonates for producing low interfacial tensions between hydrocarbons and water. Journal of Colloid and Interface Science 1977;59:31–8. https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90335-6.

[114] Dwarakanath V, Chaturvedi T, Jackson A, Malik T, Siregar AA, Zhao P. Using Co-solvents to Provide Gradients and Improve Oil Recovery During Chemical Flooding in a Light Oil Reservoir. SPE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2008. https://doi.org/10.2118/113965-MS.

[115] Abe M, Schechter D, Schechter RS, Wade WH, Weerasooriya U, Yiv S. Microemulsion formation with branched tail polyoxyethylene sulfonate surfactants. Journal of Colloid and Interface Science 1986;114:342–56. https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90420-0.

[116] Maerker JM, Gale WW. Surfactant Flood Process Design for Loudon. SPE Reservoir Engineering 1992;7:36–44. https://doi.org/10.2118/20218-PA.

[117] Liu S, Zhang D, Yan W, Puerto M, Hirasaki GJ, Miller CA. Favorable Attributes of Alkaline-Surfactant-Polymer Flooding. SPE Journal 2008;13:5–16. https://doi.org/10.2118/99744-PA.

[118] Liu S, Li RF, Miller CA, Hirasaki GJ. ASP Process: Wide Range of Conditions for Good Recovery. SPE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2008. https://doi.org/10.2118/113936-MS.

[119] Talley LD. Hydrolytic Stability of Alkylethoxy Sulfates. SPE Reservoir Engineering 1988;3:235–42. https://doi.org/10.2118/14912-PA.

[120] Doe PH, El-Emary M, Wade WH, schechter RS. Surfactants for producing low interfacial tensions I: Linear alkyl benzene sulfonates. J Am Oil Chem Soc 1977;54:570–7. https://doi.org/10.1007/BF03027638.

[121] Yang J, Qiao W, Li Z, Cheng L. Effects of branching in hexadecylbenzene sulfonate isomers on interfacial tension behavior in oil/alkali systems. Fuel 2005:S001623610500044X. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.014.

[122] Adkins S, Liyanage PJ, Pinnawala Arachchilage GWP, Mudiyanselage T, Weerasooriya U, Pope GA. A New Process for Manufacturing and Stabilizing High-Performance EOR Surfactants at Low Cost for High-Temperature, High-Salinity Oil Reservoirs. SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2010. https://doi.org/10.2118/129923-MS.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[123] Chou S, Campbell CB. Oil recovery method for waxy crude oil using alkylaryl sulfonate surfactants derived from alpha-olefins and the alpha-olefin compositions. US6269881B1, 2001.

[124] Barnes JR, Dirkzwager H, Smit J, Smit J, On A, Navarrete RC, et al. Application of Internal Olefin Sulfonates and Other Surfactants to EOR. Part 1: Structure - Performance Relationships for Selection at Different Reservoir Conditions. SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2010. https://doi.org/10.2118/129766-MS.

[125] Chen S, Hou Q, Jian G, Zhu Y, Luo Y, Wang Z, et al. Synthesis and performance evaluation of novel alcohol ether carboxylate surfactants for alkali-surfactant-polymer flooding. IJOGCT 2014;7:52. https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2014.057808.

[126] Liu Z, Zhang L, Cao X, Song X, Jin Z, Zhang L, et al. Effect of Electrolytes on Interfacial Tensions of Alkyl Ether Carboxylate Solutions. Energy Fuels 2013;27:3122–9. https://doi.org/10.1021/ef400458q.

[127] Moreau P, Oukhemanou F, Maldonado A, Creton B. Application of Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) Method for Chemical EOR Surfactant Selection. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, USA: Society of Petroleum Engineers; 2013. https://doi.org/10.2118/164091-MS.

[128] Naylor CG. Oil recovery method utilizing glyceryl ether sulfonates. US4436672A, 1984.

[129] Santa M, Alvarez-Jürgenson G, Busch S, Birnbrich P, Spindler C, Brodt G. Sustainable Surfactants in Enhanced Oil Recovery. SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia: Society of Petroleum Engineers; 2011. https://doi.org/10.2118/145039-MS.

[130] Iglauer S, Wu Y, Shuler P, Tang Y, Goddard WA. Alkyl polyglycoside surfactant–alcohol cosolvent formulations for improved oil recovery. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2009;339:48–59. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.01.015.

[131] Iglauer S, Wu Y, Shuler P, Tang Y, Goddard WA. New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. Journal of Petroleum Science and Engineering 2010;71:23–9. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.12.009.

[132] Griffin WC. Classification of surface-active agents by" HLB". J Soc Cosmet Chem 1949;1:311–26.

[133] Griffin WC. Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. J Soc Cosmet Chem 1954;5:249–56.

[134] Robbers JE, Bhatia VN. Technique for the Rapid Determination of HLB and Required-HLB Values. Journal of Pharmaceutical Sciences 1961;50:708–9. https://doi.org/10.1002/jps.2600500821.

[135] Davies JT. A quantitative kinetic theory of emulsion type. I. Physical chemistry of the emulsifying agent. Proc 2nd Intern Congr Surface Activity, Butterworths Scientific Publication, London 1957;426.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[136] Israelachvili JN, Mitchell DJ, Ninham BW. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. J Chem Soc, Faraday Trans 2 1976;72:1525. https://doi.org/10.1039/f29767201525.

[137] Israelachvili J. Physical Principles of Surfactant Self-Association Into Micelles, Bilayers, Vesicles and Microemulsion Droplets. In: Mittal KL, Bothorel P, editors. Surfactants in Solution, Boston, MA: Springer US; 1986, p. 3–33. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1831-6_1.

[138] Mitchell DJ, Ninham BW. Micelles, vesicles and microemulsions. J Chem Soc, Faraday Trans 2 1981;77:601. https://doi.org/10.1039/f29817700601.

[139] Acosta EJ, Yuan JSh, Bhakta ASh. The Characteristic Curvature of Ionic Surfactants. J Surfact Deterg 2008;11:145–58. https://doi.org/10.1007/s11743-008-1065-7.

[140] Nagarajan R, Ruckenstein E. Molecular Theory of Microemulsions. Langmuir 2000;16:6400–15. https://doi.org/10.1021/la991578t.

[141] Mittal KL, Kumar P, editors. Handbook of microemulsion science and technology. New York: Marcel Dekker; 1999.

[142] Kralchevsky PA, Eriksson JC, Ljunggren S. Theory of curved interfaces and membranes: Mechanical and thermodynamical approaches. Advances in Colloid and Interface Science 1994;48:19–59. https://doi.org/10.1016/0001-8686(94)80004-9.

[143] Winsor PA. Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. Transactions of the Faraday Society 1948;44:376. https://doi.org/10.1039/tf9484400376.

[144] Bourrel M, Chambu C. The Rules for Achieving High Solubilization of Brine and Oil by Amphiphilic Molecules. Society of Petroleum Engineers Journal 1983;23:327–38. https://doi.org/10.2118/10676-PA.

[145] Salager JL. Thermodynamics-based models to interpret the phase behavior of surfactant-oil-brine systems near optimum formulation. First Intl. Symp. Enhanced Pet. Recovery, 1985.

[146] Salager J-L. The fundamental basis for the action of a chemical dehydrant. Influence of the physical and chemical formulation on the stability of an emulsion. International Chemical Engineering 1990;30:103–16.

[147] Salager J-L, Marquez N, Graciaa A, Lachaise J. Partitioning of Ethoxylated Octylphenol Surfactants in Microemulsion−Oil−Water Systems: Influence of Temperature and Relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation. Langmuir 2000;16:5534–9. https://doi.org/10.1021/la9905517.

[148] Cash L, Cayias JL, Fournier G, Macallister D, Schares T, Schechter RS, et al. The application of low interfacial tension scaling rules to binary hydrocarbon mixtures. Journal of Colloid and Interface Science 1977;59:39–44. https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90336-8.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[149] Zarate-Muñoz S, Texeira de Vasconcelos F, Myint-Myat K, Minchom J, Acosta E. A Simplified Methodology to Measure the Characteristic Curvature (Cc) of Alkyl Ethoxylate Nonionic Surfactants. J Surfact Deterg 2016;19:249–63. https://doi.org/10.1007/s11743-016-1787-x.

[150] Salager J-L, Forgiarini A, Marquez R. Extended Surfactants Including an Alkoxylated Central Part Intermediate Producing a Gradual Polarity Transition-A Review of the Properties Used in Applications Such as Enhanced Oil Recovery and Polar Oil Solubilization in Microemulsions. J Surfactants Deterg 2019;22:935–72. https://doi.org/10.1002/jsde.12331.

[151] Salager J-L, Forgiarini AM, Márquez L, Manchego L, Bullón J. How to Attain an Ultralow Interfacial Tension and a Three-Phase Behavior with a Surfactant Formulation for Enhanced Oil Recovery: A Review. Part 2. Performance Improvement Trends from Winsor's Premise to Currently Proposed Inter- and Intra-Molecular Mixtures. Journal of Surfactants and Detergents 2013;16:631–63. https://doi.org/10.1007/s11743-013-1485-x.

[152] Nguyen TT, Morgan C, Poindexter L, Fernandez J. Application of the Hydrophilic–Lipophilic Deviation Concept to Surfactant Characterization and Surfactant Selection for Enhanced Oil Recovery. J Surfactants Deterg 2019:jsde.12305. https://doi.org/10.1002/jsde.12305.

[153] Chang L, Pope GA, Jang SH, Tagavifar M. Prediction of microemulsion phase behavior from surfactant and co-solvent structures. Fuel 2019;237:494–514. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.151.

[154] Jin L, Jamili A, Li Z, Lu J, Luo H, Ben Shiau BJ, et al. Physics based HLD–NAC phase behavior model for surfactant/crude oil/brine systems. Journal of Petroleum Science and Engineering 2015;136:68–77. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.10.039.

[155] Jin L, Budhathoki M, Jamili A, Li Z, Luo H, Ben Shiau BJ, et al. Predicting microemulsion phase behavior using physics based HLD-NAC equation of state for surfactant flooding. Journal of Petroleum Science and Engineering 2017;151:213–23. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.12.035.

[156] Ghosh S, Johns RT. Dimensionless Equation of State to Predict Microemulsion Phase Behavior. Langmuir 2016;32:8969–79. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02666.

[157] Buijse MA, Tandon K, Jain S, Handgraaf J-W, Fraaije J. Surfactant Optimization for EOR using Advanced Chemical Computational Methods. SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2012. https://doi.org/10.2118/154212-MS.

[158] Fraaije JGEM, Tandon K, Jain S, Handgraaf J-W, Buijse M. Method of Moments for Computational Microemulsion Analysis and Prediction in Tertiary Oil Recovery. Langmuir 2013;29:2136–51. https://doi.org/10.1021/la304505u.

[159] Buijse MA, Tandon K, Jain S, Jain A, Handgraaf J-W, Fraaije JGEM. Accelerated Surfactant Selection for EOR Using Computational Methods. SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia: Society of Petroleum Engineers; 2013. https://doi.org/10.2118/165268-MS.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[160] Brooks BW, Richmond HN. Phase inversion in non-ionic surfactant—oil—water systems—I. The effect of transitional inversion on emulsion drop sizes. Chemical Engineering Science 1994;49:1053–64. https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)80011-1.

[161] Manojlovic J. The Krafft temperature of surfactant solutions. Therm Sci 2012;16:631–40. https://doi.org/10.2298/TSCI120427197M.

[162] Shinoda K, Arai H. The Correlation between Phase Inversion Temperature In Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier. The Journal of Physical Chemistry 1964;68:3485–90. https://doi.org/10.1021/j100794a007.

[163] Shinoda K, Kunieda H. Conditions to produce so-called microemulsions: Factors to increase the mutual solubility of oil and water by solubilizer. Journal of Colloid and Interface Science 1973;42:381–7. https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90303-2.

[164] Salager JL, Miñana-Pérez M, Pérez-Sánchez M, Ramfrez-Gouveia M, Rojas CI. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion Part III: The two kinds of emulsion inversion. Journal of Dispersion Science and Technology 1983;4:313–29. https://doi.org/10.1080/01932698308943373.

[165] Standard A. Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration-ASTM D 664-11A. ASTM International, West Conshohocken, PA 2011.

[166] D2896 A. Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration. Annual Book of Standards 2007.

[167] Passade-Boupat N, Zhou H, Rondon-Gonzalez M. Asphaltene Precipitation From Crude Oils : How To Predict It And To Anticipate Treatment? SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, Manama, Bahrain: Society of Petroleum Engineers; 2013. https://doi.org/10.2118/164184-MS.

[168] Queste S, Salager JL, Strey R, Aubry JM. The EACN scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams. Journal of Colloid and Interface Science 2007;312:98–107. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.004.

[169] Pizzino A, Molinier V, Catté M, Ontiveros JF, Salager J-L, Aubry J-M. Relationship between Phase Behavior and Emulsion Inversion for a Well-Defined Surfactant ($C_{10}E_4$)/ *n* -Octane/Water Ternary System at Different Temperatures and Water/Oil Ratios. Industrial & Engineering Chemistry Research 2013;52:4527–38. https://doi.org/10.1021/ie302772u.

[170] Pierlot C, Ontiveros JF, Catté M, Salager J-L, Aubry J-M. Cone–Plate Rheometer as Reactor and Viscosity Probe for the Detection of Transitional Phase Inversion of Brij30–Isopropyl Myristate–Water Model Emulsion. Industrial & Engineering Chemistry Research 2016;55:3990–9. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00399.

[171] Salager JL, Mi∼ana-Pérez M, Andérez JM, Grosso JL, Rojas CI, Layrisse I, et al. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part II: Viscosity of emulsified systems. Journal of Dispersion Science and Technology 1983;4:161–73. https://doi.org/10.1080/01932698308943361.

[172] Salager JL. Surfactants in solution. New York: M. Dekker; 1996.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[173] Tolosa L-I, Forgiarini A, Moreno P, Salager J-L. Combined Effects of Formulation and Stirring on Emulsion Drop Size in the Vicinity of Three-Phase Behavior of Surfactant−Oil Water Systems. Industrial & Engineering Chemistry Research 2006;45:3810–4. https://doi.org/10.1021/ie060102j.

[174] Pizzino A, Rodriguez MP, Xuereb C, Catté M, Van Hecke E, Aubry J-M, et al. Light Backscattering as an Indirect Method for Detecting Emulsion Inversion. Langmuir 2007;23:5286–8. https://doi.org/10.1021/la070090m.

[175] Pizzino A, Catté M, Van Hecke E, Salager J-L, Aubry J-M. On-line light backscattering tracking of the transitional phase inversion of emulsions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2009;338:148–54. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.05.041.

[176] Salager JL, Loaiza-Maldonado I, Minana-Perez M, Silva F. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part I: Relationship between equilibrium phase behavior and emulsion type and stability. Journal of Dispersion Science and Technology 1982;3:279–92. https://doi.org/10.1080/01932698208943642.

[177] Tungsubutra T, Miller CA. Effect of secondary alcohol ethoxylates on behavior of triolein-water-surfactant systems. J Am Oil Chem Soc 1994;71:65–73. https://doi.org/10.1007/BF02541474.

[178] Phan TT, Attaphong C, Sabatini DA. Effect of Extended Surfactant Structure on Interfacial Tension and Microemulsion Formation with Triglycerides. J Am Oil Chem Soc 2011;88:1223–8. https://doi.org/10.1007/s11746-011-1784-1.

[179] Velásquez J, Scorzza C, Vejar F, Forgiarini AM, Antón RE, Salager J-L. Effect of Temperature and Other Variables on the Optimum Formulation of Anionic Extended Surfactant–Alkane–Brine Systems. J Surfact Deterg 2010;13:69–73. https://doi.org/10.1007/s11743-009-1142-6.

[180] Salager JL, Bourrel M, Schechter RS, Wade WH. Mixing Rules for Optimum Phase-Behavior Formulations of Surfactant/Oil/Water Systems. Society of Petroleum Engineers Journal 1979;19:271–8. https://doi.org/10.2118/7584-PA.

[181] Ghosh S, Johns RT. An Equation-of-State Model To Predict Surfactant/Oil/Brine-Phase Behavior. SPE Journal 2016;21:1106–25. https://doi.org/10.2118/170927-PA.

[182] Cowell MA, Kibbey TCG, Zimmerman JB, Hayes KF. Partitioning of Ethoxylated Nonionic Surfactants in Water/NAPL Systems: Effects of Surfactant and NAPL Properties. Environ Sci Technol 2000;34:1583–8. https://doi.org/10.1021/es9908826.

[183] Graciaa A, Lachaise J, Sayous JG, Grenier P, Yiv S, Schechter RS, et al. The partitioning of complex surfactant mixtures between oil/water/microemulsion phases at high surfactant concentrations. Journal of Colloid and Interface Science 1983;93:474–86. https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90431-9.

[184] Ese M, Kilpatrick PK. Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Naphthenic Acids and Their Salts: Model Compounds, Role of pH, and Soap:Acid Ratio. Journal of Dispersion Science and Technology 2004;25:253–61. https://doi.org/10.1081/DIS-120038634.

[185] Jenning HY. A Study of Caustic Solution-Crude Oil Interfacial Tensions. Society of Petroleum Engineers Journal 1975;15:197–202. https://doi.org/10.2118/5049-PA.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[186] Bae JH, Petrick CB. Adsorption/Retention of Petroleum Sulfonates in Berea Cores. Society of Petroleum Engineers Journal 1977;17:353–7. https://doi.org/10.2118/5819-PA.

[187] Nelson RC, Lawson JB, Thigpen DR, Stegemeier GL. Cosurfactant-Enhanced Alkaline Flooding. SPE Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma: Society of Petroleum Engineers; 1984. https://doi.org/10.2118/12672-MS.

[188] Peru DA, Lorenz PB. Surfactant-Enhanced Low-pH Alkaline Flooding. SPE Reservoir Engineering 1990;5:327–32. https://doi.org/10.2118/17117-PA.

[189] Holm LW, Robertson SD. Improved Micellar/Polymer Flooding With High-pH Chemicals. Journal of Petroleum Technology 1981;33:161–72. https://doi.org/10.2118/7583-PA.

[190] Hirasaki G, Zhang DL. Surface Chemistry of Oil Recovery From Fractured, Oil-Wet, Carbonate Formations. SPE Journal 2004;9:151–62. https://doi.org/10.2118/88365-PA.

[191] Seethepalli A, Adibhatla B, Mohanty KK. Physicochemical Interactions During Surfactant Flooding of Fractured Carbonate Reservoirs. SPE Journal 2004;9:411–8. https://doi.org/10.2118/89423-PA.

[192] Leslie Zhang D, Liu S, Puerto M, Miller CA, Hirasaki GJ. Wettability alteration and spontaneous imbibition in oil-wet carbonate formations. Journal of Petroleum Science and Engineering 2006;52:213–26. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.03.009.

[193] Zhang R, Somasundaran P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. Advances in Colloid and Interface Science 2006;123–126:213–29. https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.07.004.

[194] Kahlweit M, Busse G, Winkler J. Electric conductivity in microemulsions. The Journal of Chemical Physics 1993;99:5605–14. https://doi.org/10.1063/1.465953.

[195] Ontiveros JF, Pierlot C, Catté M, Salager J-L, Aubry J-M. Determining the Preferred Alkane Carbon Number (PACN) of nonionic surfactants using the PIT-slope method. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2018;536:30–7. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.002.

[196] Witthayapanyanon A, Harwell JH, Sabatini DA. Hydrophilic–lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants. Journal of Colloid and Interface Science 2008;325:259–66. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.05.061.

[197] Sager WFC. Systematic Study on the Influence of Impurities on the Phase Behavior of Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate Microemulsions. Langmuir 1998;14:6385–95. https://doi.org/10.1021/la9709608.

[198] Kahlweit M, Strey R, Schomaecker R, Haase D. General patterns of the phase behavior of mixtures of water, nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes. 2. Langmuir 1989;5:305–15. https://doi.org/10.1021/la00086a002.

[199] Wade WH, Morgan JC, Schechter RS, Jacobson JK, Salager JL. Interfacial Tension and Phase Behavior of Surfactant Systems. Society of Petroleum Engineers Journal 1978;18:242–52. https://doi.org/10.2118/6844-PA.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[200] Binks BP, Meunier J, Abillon O, Langevin D. Measurement of film rigidity and interfacial tensions in several ionic surfactant-oil-water microemulsion systems. Langmuir 1989;5:415–21. https://doi.org/10.1021/la00086a022.

[201] Sottmann T, Strey R. Ultralow interfacial tensions in water–n-alkane–surfactant systems. The Journal of Chemical Physics 1997;106:8606–15. https://doi.org/10.1063/1.473916.

[202] Bourrel M, Koukounis Ch, Schechter R, Wade W. Phase and interfacial tension behavior of nonionic surfactants. Journal of Dispersion Science and Technology 1980;1:13–35. https://doi.org/10.1080/01932698008962159.

[203] Hammond CE, Acosta EJ. On the Characteristic Curvature of Alkyl-Polypropylene Oxide Sulfate Extended Surfactants. Journal of Surfactants and Detergents 2012;15:157–65. https://doi.org/10.1007/s11743-011-1303-2.

[204] Salager J-L, Forgiarini AM, Rondón MJ. How to Attain Ultralow Interfacial Tension and Three-Phase Behavior with a Surfactant Formulation for Enhanced Oil Recovery: a Review—Part 3. Practical Procedures to Optimize the Laboratory Research According to the Current State of the Art in Surfactant Mixing. J Surfact Deterg 2017;20:3–19. https://doi.org/10.1007/s11743-016-1883-y.

[205] Salager J-L, Antón RE, Sabatini DA, Harwell JH, Acosta EJ, Tolosa LI. Enhancing solubilization in microemulsions—State of the art and current trends. J Surfact Deterg 2005;8:3–21. https://doi.org/10.1007/s11743-005-0328-4.

[206] Witthayapanyanon A, Acosta EJ, Harwell JH, Sabatini DA. Formulation of ultralow interfacial tension systems using extended surfactants. J Surfact Deterg 2006;9:331–9. https://doi.org/10.1007/s11743-006-5011-2.

[207] Smith GA, Hand KR. Enhanced solubilization using extended chain surfactants. US7467633B2, 2008.

[208] J.Sheng J. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice. Gulf Professional Publishing; 2010.

[209] Salter SJ. Criteria for Surfactant Selection in Micellar Flooding. International Meeting on Petroleum Engineering, Beijing, China: Society of Petroleum Engineers; 1986. https://doi.org/10.2118/14106-MS.

[210] Bourrel M, Schechter RS. Microemulsion and Related Systems: Formulation. Solvency, and Physical Properties (Surfactant and Science Series, Vol 30), Marcel and Dekker, New York 1988.

[211] Azouz KB. Relation entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des dispersions de polymères. Haute-Alsace, 2010.

[212] Delaplace G, Guerin R, Leuliet J-C, Chhabra RP. An analytical model for the prediction of power consumption for shear-thinning fluids with helical ribbon and helical screw ribbon impellers. Chemical Engineering Science 2006;61:3250–9. https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.11.069.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[213] Pizzino A. Inversion de phase des émulsions: relation avec le comportement à l'équilibre et détection par rétrodiffusion de lumière. PhD Thesis. Lille 1, 2008.

[214] Pouchelon A, Meunier J, Langevin D, Cazabat AM. Light scattering from oil-water interfaces : measurements of low interfacial tensions. J Phyique Lett 1980;41:239–42. https://doi.org/10.1051/jphyslet:019800041010023900.

[215] Pouchelon A, Meunier J, Langevin D, Chatenay D, Cazabat AM. Low interfacial tensions in three-phase systems obtained with oil-water surfactant mixtures. Chemical Physics Letters 1980;76:277–81. https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)87020-5.

[216] Bourrel M, Graciaa A, Schechter RS, Wade WH. The relation of emulsion stability to phase behavior and interfacial tension of surfactant systems. Journal of Colloid and Interface Science 1979;72:161–3. https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90198-X.

[217] Vinatieri JE. Correlation of Emulsion Stability With Phase Behavior in Surfactant Systems for Tertiary Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers Journal 1980;20:402–6. https://doi.org/10.2118/6675-PA.

[218] Milos FS, Wasan DT. Emulsion stability of surfactant systems near the three phase region. Colloids and Surfaces 1982;4:91–6. https://doi.org/10.1016/0166-6622(82)80092-9.

[219] Marquez R, Forgiarini AM, Langevin D, Salager J-L. Instability of Emulsions Made with Surfactant–Oil–Water Systems at Optimum Formulation with Ultralow Interfacial Tension. Langmuir 2018;34:9252–63. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01376.

[220] Tagavifar M, Jang SH, Chang L, Mohanty K, Pope G. Controlling the composition, phase volume, and viscosity of microemulsions with cosolvent. Fuel 2018;211:214–22. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.056.

[221] Tagavifar M, Herath S, Weerasooriya UP, Sepehrnoori K, Pope G. Measurement of Microemulsion Viscosity and Its Implications for Chemical Enhanced Oil Recovery. SPE Journal 2018;23:066–83. https://doi.org/10.2118/179672-PA.

[222] Walker D, Britton C, Kim DH, Dufour S, Weerasooriya U, Pope GA. The Impact of Microemulsion Viscosity on Oil Recovery. SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2012. https://doi.org/10.2118/154275-MS.

[223] Ontiveros JF, Pierlot C, Catté M, Molinier V, Salager J-L, Aubry J-M. A simple method to assess the hydrophilic lipophilic balance of food and cosmetic surfactants using the phase inversion temperature of C10E4/n-octane/water emulsions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2014;458:32–9. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.058.

[224] Ontiveros JF, Pierlot C, Catté M, Molinier V, Salager J-L, Aubry J-M. Structure–interfacial properties relationship and quantification of the amphiphilicity of well-defined ionic and non-ionic surfactants using the PIT-slope method. Journal of Colloid and Interface Science 2015;448:222–30. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.028.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[225] Kunieda H, Hanno K, Yamaguchi S, Shinoda K. The three-phase behavior of a brine/ionic surfactant/nonionic surfactant/oil system: Evaluation of the hydrophile-lipophile balance (HLB) of ionic surfactant. Journal of Colloid and Interface Science 1985;107:129–37. https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90156-0.

[226] Antón RE, Graciaa A, Lachaise J, Salager JL. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion Part VIII : Optimum formulation and phase behavior of mixed anionic-nonionic systems versus temperature. Journal of Dispersion Science and Technology 1992;13:565–79. https://doi.org/10.1080/01932699208943334.

[227] Aramaki K, Ozawa K, Kunieda H. Effect of Temperature on the Phase Behavior of Ionic–Nonionic Microemulsions. Journal of Colloid and Interface Science 1997;196:74–8. https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5183.

[228] Kahlweit M, Faulhaber B, Busse G. Microemulsions with Mixtures of Nonionic and Ionic Amphiphiles. Langmuir 1994;10:2528–32. https://doi.org/10.1021/la00020a008.

[229] Binks BP, Fletcher PDI, Taylor DJF. Temperature Insensitive Microemulsions. Langmuir 1997;13:7030–8. https://doi.org/10.1021/la970826n.

[230] Bittner C. Surfactant Parameter of Alkyl Ether Sulfates for Prediction of Microemulsions, Munich: 2019.

[231] Ben Ghoulam M, Moatadid N, Graciaa A, Lachaise J. Quantitative Effect of Nonionic Surfactant Partitioning on the Hydrophile−Lipophile Balance Temperature. Langmuir 2004;20:2584–9. https://doi.org/10.1021/la030306u.

[232] Graciaa A, Andérez J, Bracho C, Lachaise J, Salager J-L, Tolosa L, et al. The selective partitioning of the oligomers of polyethoxylated surfactant mixtures between interface and oil and water bulk phases. Advances in Colloid and Interface Science 2006;123–126:63–73. https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.015.

[233] Schlarmann J, Stubenrauch C, Strey R. Correlation between film properties and the purity of surfactants. Phys Chem Chem Phys 2003;5:184–91. https://doi.org/10.1039/b208899c.

[234] Mosapour Kotena Z, Behjatmanesh–Ardakani R, Hashim R. AIM and NBO analyses on hydrogen bonds formation in sugar-based surfactants (α/β-d-mannose and n-octyl-α/β-d-mannopyranoside): a density functional theory study. Liquid Crystals 2014;41:784–92. https://doi.org/10.1080/02678292.2014.886731.

[235] Hato M, Shinoda K. Krafft points of calcium and sodium dodecylpoly(oxyethylene) sulfates and their mixtures. J Phys Chem 1973;77:378–81. https://doi.org/10.1021/j100622a015.

[236] Weil JK, Bistline RG, Stirton AJ. The Critical Micelle Concentration of Ether Alcohol Sulfates R(OC2H4)i-OSO3Na. J Phys Chem 1958;62:1083–5. https://doi.org/10.1021/j150567a014.

[237] Hato M, Tahara M, Suda Y. Colloidal properties of aqueous bivalent metal dodecylpoly(oxyethylene)sulfates and hexadecylpoly(oxyethylene)sulfates (I). Journal of Colloid and Interface Science 1979;72:458–64. https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90346-1.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[238] Vlachy N, Jagoda-Cwiklik B, Vácha R, Touraud D, Jungwirth P, Kunz W. Hofmeister series and specific interactions of charged headgroups with aqueous ions. Advances in Colloid and Interface Science 2009;146:42–7. https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.010.

[239] Rauwel G, Leclercq L, Criquelion J, Aubry J-M, Nardello-Rataj V. Aqueous mixtures of di-n-decyldimethylammonium chloride/polyoxyethylene alkyl ether: Dramatic influence of tail/tail and head/head interactions on co-micellization and biocidal activity. Journal of Colloid and Interface Science 2012;374:176–86. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.02.006.

[240] Lukowicz T, Company Maldonado R, Molinier V, Aubry J-M, Nardello-Rataj V. Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2014;458:85–95. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.024.

[241] Hong B, Leclercq L, Collinet-Fressancourt M, Lai J, Bauduin P, Aubry J-M, et al. Synergy between bis(dimethyldioctylammonium) molybdate and tetraethylene glycol monooctyl ether: A winning combination for interfacial catalysis in thermo-controlled and switchable microemulsions. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2015;397:142–9. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.11.003.

[242] Dwarakanath V, Pope GA. New Approach for Estimating Alcohol Partition Coefficients between Nonaqueous Phase Liquids and Water. Environ Sci Technol 1998;32:1662–6. https://doi.org/10.1021/es970744l.

[243] Chen Y, Xu G. Improvement of Ca2+-tolerance by the introduction of EO groups for the anionic surfactants: Molecular dynamics simulation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2013;424:26–32. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.026.

[244] Zhao T, Xu G, Yuan S, Chen Y, Yan H. Molecular Dynamics Study of Alkyl Benzene Sulfonate at Air/Water Interface: Effect of Inorganic Salts. J Phys Chem B 2010;114:5025–33. https://doi.org/10.1021/jp907438x.

[245] Tucker I, Penfold J, Thomas RK, Dong CC, Golding S, Gibson C, et al. The Adsorption and Self-Assembly of Mixtures of Alkylbenzene Sulfonate Isomers and the Role of Divalent Electrolyte. Langmuir 2011;27:6674–82. https://doi.org/10.1021/la200961a.

[246] Salager J-L, Forgiarini AM, Bullón J. How to Attain Ultralow Interfacial Tension and Three-Phase Behavior with Surfactant Formulation for Enhanced Oil Recovery: A Review. Part 1. Optimum Formulation for Simple Surfactant–Oil–Water Ternary Systems. Journal of Surfactants and Detergents 2013;16:449–72. https://doi.org/10.1007/s11743-013-1470-4.

[247] Arandia MA, Forgiarini AM, Salager J-L. Resolving an Enhanced Oil Recovery Challenge: Optimum Formulation of a Surfactant-Oil–Water System Made Insensitive to Dilution. Journal of Surfactants and Detergents 2010;13:119–26. https://doi.org/10.1007/s11743-009-1171-1.

[248] Olsson U, Stroem P, Soederman O, Wennerstroem H. Phase behavior self-diffusion and deutron NMR relaxation studies in a ionic surfactant system containing cosurfactant and salt: a comparison with nonionic surfactant systems. J Phys Chem 1989;93:4572–80. https://doi.org/10.1021/j100348a035.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[249] Pérez MM, Salager J-L, Miñana-Pérez M, Graciaa A, Lachaise J. Solubilization of polar oils in microemulsion systems. In: Appell J, Porte G, editors. Trends in Colloid and Interface Science IX, vol. 98, Darmstadt: Steinkopff; 1995, p. 177–9. https://doi.org/10.1007/BFb0115232.

[250] Forgiarini AM, Scorzza C, Velásquez J, Vejar F, Zambrano E, Salager J-L. Influence of the Mixed Propoxy/Ethoxy Spacer Arrangement Order and of the Ionic Head Group Nature on the Adsorption and Aggregation of Extended Surfactants. J Surfact Deterg 2010;13:451–8. https://doi.org/10.1007/s11743-010-1216-5.

[251] He W, Ge J, Zhang G, Jiang P, Jin L. Effects of Extended Surfactant Structure on the Interfacial Tension and Optimal Salinity of Dilute Solutions. ACS Omega 2019;4:12410–7. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00495.

[252] Skauge A, Palmgren O. Phase Behavior and Solution Properties of Ethoxylated Anionic Surfactants. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas: Society of Petroleum Engineers; 1989. https://doi.org/10.2118/18499-MS.

[253] Negin C, Ali S, Xie Q. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. Petroleum 2017;3:197–211. https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.007.

[254] Kathel P, Mohanty KK. EOR in Tight Oil Reservoirs through Wettability Alteration. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, USA: Society of Petroleum Engineers; 2013. https://doi.org/10.2118/166281-MS.

[255] Illous E. Propriétés amphiphiles d'hydrotropes et de tensioactifs salino-résistants et biosourcés. thesis. Lille 1, 2017.

[256] Kunz W. Specific ion effects in colloidal and biological systems. Current Opinion in Colloid & Interface Science 2010;15:34–9. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.11.008.

[257] Guo X, Rong Z, Ying X. Calculation of hydrophile-lipophile balance for polyethoxylated surfactants by group contribution method. Journal of Colloid and Interface Science 2006;298:441–50. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.009.

[258] Lukowicz T, Benazzouz A, Nardello-Rataj V, Aubry J-M. Rationalization and Prediction of the Equivalent Alkane Carbon Number (EACN) of Polar Hydrocarbon Oils with COSMO-RS σ-Moments. Langmuir 2015;31:11220–6. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02545.

[259] Creton B, Lévêque I, Oukhemanou F. Equivalent alkane carbon number of crude oils: A predictive model based on machine learning. Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies Nouvelles 2019;74:30. https://doi.org/10.2516/ogst/2019002.

[260] Kiran SK, Acosta EJ, Moran K. Evaluating the hydrophilic–lipophilic nature of asphaltenic oils and naphthenic amphiphiles using microemulsion models. Journal of Colloid and Interface Science 2009;336:304–13. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.053.

[261] Lorenz PB, Bolen RJ, Dunning HN, Eldib IA. Ultracentrifugation and viscosities of crude oils. Journal of Colloid Science 1961;16:493–6. https://doi.org/10.1016/0095-8522(61)90027-7.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[262] Langevin D, Argillier J-F. Interfacial behavior of asphaltenes. Advances in Colloid and Interface Science 2016;233:83–93. https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.10.005.

[263] Mullins OC, editor. Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics. New York: Springer; 2007.

[264] Mullins OC, Sheu EY, Fine Particle Society, Meeting, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, et al. Structures and dynamics of asphaltenes. 1998.

[265] Nenningsland AL, Gao B, Simon S, Sjöblom J. Comparative Study of Stabilizing Agents for Water-in-Oil Emulsions. Energy Fuels 2011;25:5746–54. https://doi.org/10.1021/ef2014265.

[266] Schildberg Y, Sjöblom J, Christy AA, Volle J-L, Rambeau O. Characterization of Interfacially Active Fractions and Their Relations to Water-in-Oil Emulsion Stability. Journal of Dispersion Science and Technology 1995;16:575–605. https://doi.org/10.1080/01932699508943708.

[267] Urdahl O, Sjöblom J. Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian Continental Shelf. A stabilization and destabilization study. Journal of Dispersion Science and Technology 1995;16:557–74. https://doi.org/10.1080/01932699508943707.

[268] Kilpatrick PK. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions. Energy Fuels 2012;26:4017–26. https://doi.org/10.1021/ef3003262.

[269] Mouraille O, Skodvin T, Sjöblom J, Peytavy J-L. Stability of water-in-crude oil emulsions: role played by the state of solvation of asphaltenes and by waxes. Journal of Dispersion Science and Technology 1998;19:339–67. https://doi.org/10.1080/01932699808913179.

[270] Calles JA, Dufour J, Marugán J, Peña JL, Giménez-Aguirre R, Merino-García D. Properties of Asphaltenes Precipitated with Different n-Alkanes. A Study To Assess the Most Representative Species for Modeling. Energy Fuels 2008;22:763–9. https://doi.org/10.1021/ef700404p.

[271] Acevedo S, Castro A, Vásquez E, Marcano F, Ranaudo MA. Investigation of Physical Chemistry Properties of Asphaltenes Using Solubility Parameters of Asphaltenes and Their Fractions A1 and A2. Energy Fuels 2010;24:5921–33. https://doi.org/10.1021/ef1005786.

[272] Islam MR, Hao Y, Wang M, Chen C-C. Prediction of Asphaltene Precipitation in Organic Solvents via COSMO-SAC. Energy Fuels 2017;31:8985–96. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01129.

[273] Cookson D, Lloyd C, Smith B. A novel semi-empirical relationship between aromaticities measured from 1H and 13C n.m.r. spectra. Fuel 1986;65:1247–53. https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90237-1.

[274] Chinelatto Júnior LS, Cabral de Menezes SM, Honorato H de A, de Oliveira MCK, Marques LC do C. Diffusion-Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance as an Alternative Technique to Improve Asphaltene Characterization. Energy Fuels 2018;32:2793–800. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02973.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[275] Durand E, Clemancey M, Quoineaud A-A, Verstraete J, Espinat D, Lancelin J-M. 1 H Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) as a Powerful Tool for the Analysis of Hydrocarbon Mixtures and Asphaltenes. Energy Fuels 2008;22:2604–10. https://doi.org/10.1021/ef700775z.

[276] Durand E, Clemancey M, Lancelin J-M, Verstraete J, Espinat D, Quoineaud A-A. Aggregation States of Asphaltenes: Evidence of Two Chemical Behaviors by ^{1} H Diffusion-Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance. J Phys Chem C 2009;113:16266–76. https://doi.org/10.1021/jp901954b.

[277] Bartell FE, Niederhauser DO. Fundamental Research on Occurrence and Recovery of Petroleum, 1946-47. American Petroleum Institute, New York 1949:57–80.

[278] Denekas MO, Carlson FT, Moore JW, Dodd CG. Materials Adsorbed at Crude Petroleum-Water Interfaces. Isolation and Analysis of Normal Paraffins of High Molecular Weight. Ind Eng Chem 1951;43:1165–9. https://doi.org/10.1021/ie50497a048.

[279] Dodd CG, Moore JW, Denekas MO. Metalliferous Substances Adsorbed at Crude Petroleum—Water Interfaces. Ind Eng Chem 1952;44:2585–90. https://doi.org/10.1021/ie50515a034.

[280] Dunning HN, Moore JW, Myers AT. Properties of Porphyrins in Petroleum. Ind Eng Chem 1954;46:2000–7. https://doi.org/10.1021/ie50537a061.

[281] Mackay GDM, McLean AY, Betancourt OJ, Johnson BD. Formation of water-in-oil emulsions subsequent to an oil spill. Institute of Petroleum, Journal Of 1973;59.

[282] Layrisse I, Rivas H, Intevep SA, Acevedo S. ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF NATURAL SURFACTANTS PRESENT IN EXTRA HEAVY CRUDE OILS. J of Dispersion Sc & Tech 1984;5:1–18. https://doi.org/10.1080/01932698408943204.

[283] Acevedo S, Escobar G, Gutiérrez L, Rivas H. Isolation and characterization of natural surfactants from extra heavy crude oils, asphaltenes and maltenes. Interpretation of their interfacial tension-pH behaviour in terms of ion pair formation. Fuel 1992;71:619–23. https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90163-I.

[284] Wu X. Investigating the Stability Mechanism of Water-in-Diluted Bitumen Emulsions through Isolation and Characterization of the Stabilizing Materials at the Interface. Energy Fuels 2003;17:179–90. https://doi.org/10.1021/ef020098y.

[285] Gu G, Zhang L, Wu XA, Xu Z, Masliyah J. Isolation and Characterization of Interfacial Materials in Bitumen Emulsions. Energy Fuels 2006;20:673–81. https://doi.org/10.1021/ef050408n.

[286] Jarvis JM, Rodgers RP, Robbins WK. Isolation of interfacial material from organic matrices. Google Patents; 2014.

[287] Jarvis JM, Robbins WK, Corilo YE, Rodgers RP. Novel Method To Isolate Interfacial Material. Energy Fuels 2015;29:7058–64. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01787.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[288] Ligiero LM, Bouriat P, Dicharry C, Passade-Boupat N, Lalli PM, Rodgers RP, et al. Characterization of Crude Oil Interfacial Material Isolated by the Wet Silica Method. Part 1: Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry Analysis. Energy Fuels 2017;31:1065–71. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02899.

[289] Ligiero LM, Dicharry C, Passade-Boupat N, Bouyssiere B, Lalli PM, Rodgers RP, et al. Characterization of Crude Oil Interfacial Material Isolated by the Wet Silica Method. Part 2: Dilatational and Shear Interfacial Properties. Energy Fuels 2017;31:1072–81. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02897.

[290] Hsu CS, Dechert GJ, Robbins WK, Fukuda EK. Naphthenic Acids in Crude Oils Characterized by Mass Spectrometry. Energy Fuels 2000;14:217–23. https://doi.org/10.1021/ef9901746.

[291] Yarranton HW, Hussein H, Masliyah JH. Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. Journal of Colloid and Interface Science 2000;228:52–63. https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6938.

[292] Siffert B, Rageul P, Papirer E. Acid-base characteristics of asphaltenes isolated from mechanical sheared oil distillation residues. Fuel 1996;75:1625–8. https://doi.org/10.1016/S0016-2361(96)00152-4.

[293] Nordli KG, Sjöblom J, Kizling J, Stenius P. Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf 4. Monolayer properties of the interfacially active crude oil fraction. Colloids and Surfaces 1991;57:83–98. https://doi.org/10.1016/0166-6622(91)80182-N.

[294] Sheu EY, De Tar MM, Storm DA, DeCanio SJ. Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents. Fuel 1992;71:299–302. https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90078-3.

[295] Chang C-L, Fogler HS. Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization. Langmuir 1994;10:1749–57. https://doi.org/10.1021/la00018a022.

[296] Chang C-L, Fogler HS. Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 2. Study of the Asphaltene-Amphiphile Interactions and Structures Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Small-Angle X-ray Scattering Techniques. Langmuir 1994;10:1758–66. https://doi.org/10.1021/la00018a023.

[297] Wang J, Li C, Zhang L, Que G, Li Z. The Properties of Asphaltenes and Their Interaction with Amphiphiles. Energy Fuels 2009;23:3625–31. https://doi.org/10.1021/ef801148y.

[298] Rondón M, Bouriat P, Lachaise J, Salager J-L. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. Energy Fuels 2006;20:1600–4. https://doi.org/10.1021/ef060017o.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[299] Rondón M, Pereira JC, Bouriat P, Graciaa A, Lachaise J, Salager J-L. Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 2. Influence of Asphaltene Concentration and Diluent Nature on Demulsifier Action †. Energy Fuels 2008;22:702–7. https://doi.org/10.1021/ef7003877.

[300] Labedi R. Improved correlations for predicting the viscosity of light crudes. Journal of Petroleum Science and Engineering 1992;8:221–34. https://doi.org/10.1016/0920-4105(92)90035-Y.

[301] Kartoatmodjo T, Schmidt Z. Large data bank improves crude physical property correlations. Oil and Gas Journal 1994;92.

[302] Hossain MS, Sarica C, Zhang H-Q, Rhyne L, Greenhill KL. Assessment and Development of Heavy Oil Viscosity Correlations. SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium, Calgary, Alberta, Canada: Society of Petroleum Engineers; 2005. https://doi.org/10.2118/97907-MS.

[303] Kok MV, Gul KG. Thermal characteristics and kinetics of crude oils and SARA fractions. Thermochimica Acta 2013;569:66–70. https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.07.014.

[304] Crnkovic PM, Leiva CRM, dos Santos AM, Milioli FE. Kinetic Study of the Oxidative Degradation of Brazilian Fuel Oils. Energy Fuels 2007;21:3415–9. https://doi.org/10.1021/ef700219u.

[305] Razzaghi S, Kharrat R, Vossoughi S, Rashtchian D. Feasibility Study of Auto Ignition in In-situ Combustion Process. J Jpn Petrol Inst 2008;51:287–97. https://doi.org/10.1627/jpi.51.287.

[306] Moore RG, Bennion DW, Ursenbach MG. A review of in situ combustion mechanisms. Proc. 4th Int. Conf. on Heavy Crude and Tar Sands, vol. 4, 1988, p. 775–84.

[307] Kök MV, Karacan Ö, Pamir R. Kinetic Analysis of Oxidation Behavior of Crude Oil SARA Constituents. Energy Fuels 1998;12:580–8. https://doi.org/10.1021/ef970173i.

[308] Poveda JC, Molina DR. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. Journal of Petroleum Science and Engineering 2012;84–85:1–7. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.005.

[309] Sanchez-Minero F, Ancheyta J, Silva-Oliver G, Flores-Valle S. Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR. Fuel 2013;110:318–21. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.027.

[310] Marshall AG, Hendrickson CL. Fourier transform ion cyclotron resonance detection: principles and experimental configurations. International Journal of Mass Spectrometry 2002;215:59–75. https://doi.org/10.1016/S1387-3806(01)00588-7.

[311] Hoffmann E de, Stroobant V. Mass spectrometry: principles and applications. 3rd ed. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ: J. Wiley; 2007.

[312] Amster IJ. Fourier Transform Mass Spectrometry. Journal of Mass Spectrometry 1996;31:1325–37. https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9888(199612)31:12<1325::AID-JMS453>3.0.CO;2-W.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[313] McLean JD, Kilpatrick PK. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. Journal of Colloid and Interface Science 1997;189:242–53. https://doi.org/10.1006/jcis.1997.4807.

[314] Becker JR. Crude oil waxes, emulsions, and asphaltenes. Tulsa, Okla: Pennwell Books; 1997.

[315] Wang X, Pensini E, Liang Y, Xu Z, Chandra MS, Andersen SI, et al. Fatty acid-asphaltene interactions at oil/water interface. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2017;513:168–77. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.10.029.

[316] Muller H, Pauchard VO, Hajji AA. Role of Naphthenic Acids in Emulsion Tightness for a Low Total Acid Number (TAN)/High Asphaltenes Oil: Characterization of the Interfacial Chemistry. Energy Fuels 2009;23:1280–8. https://doi.org/10.1021/ef800620e.

[317] Pauchard V, Sjöblom J, Kokal S, Bouriat P, Dicharry C, Müller H, et al. Role of Naphthenic Acids in Emulsion Tightness for a Low-Total-Acid-Number (TAN)/High-Asphaltenes Oil. Energy Fuels 2009;23:1269–79. https://doi.org/10.1021/ef800615e.

[318] Ramsey JD, Lee TD, Osselton MD, Moffat AC. Gas-liquid chromatographic retention indices of 296 non-drug substances on SE-30 or OV-1 likely to be encountered in toxicological analyses. Journal of Chromatography A 1980;184:185–206. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)85641-1.

[319] Ende M, Spiteller G. Contaminants in mass spectrometry. Mass Spectrom Rev 1982;1:29–62. https://doi.org/10.1002/mas.1280010105.

[320] Pohle W. Infrared study of the adsorption of aromatic molecules onto silica and chlorinated silica. Application of the charge-transfer theory to the data. J Chem Soc, Faraday Trans 1 1982;78:2101. https://doi.org/10.1039/f19827802101.

[321] Schott H. Hydrophile-Lipophile Balance and Cloud Points of Nonionic Surfactants. Journal of Pharmaceutical Sciences 1969;58:1443–9. https://doi.org/10.1002/jps.2600581203.

[322] Márquez N, Graciaa A, Lachaise J, Salager J-L. Partitioning of Ethoxylated Alkylphenol Surfactants in Microemulsion−Oil−Water Systems: Influence of Physicochemical Formulation Variables. Langmuir 2002;18:6021–4. https://doi.org/10.1021/la020199o.

[323] Chan KS, Shah DO. The Effect Of Surfactant Partitioning On The Phase Behavior And Phase Inversion Of The Middle Phase Microemulsions. SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium, Houston, Texas: Society of Petroleum Engineers; 1979. https://doi.org/10.2118/7869-MS.

[324] Koukounis C, Wade WH, Schechter RS. Phase Partitioning of Anionic and Nonionic Surfactant Mixtures. Society of Petroleum Engineers Journal 1983;23:301–10. https://doi.org/10.2118/8261-PA.

[325] Kahlweit M, Strey R, Firman P, Haase D, Jen J, Schomaecker R. General patterns of the phase behavior of mixtures of water, nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes. 1. Langmuir 1988;4:499–511. https://doi.org/10.1021/la00081a002.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[326] Acosta EJ, Le MA, Harwell JH, Sabatini DA. Coalescence and Solubilization Kinetics in Linker-Modified Microemulsions and Related Systems. Langmuir 2003;19:566–74. https://doi.org/10.1021/la0261693.

[327] Szekeres E, Acosta E, Sabatini DA, Harwell JH. Preferential solubilization of dodecanol from dodecanol–limonene binary oil mixture in sodium dihexyl sulfosuccinate microemulsions: Effect on optimum salinity and oil solubilization capacity. Journal of Colloid and Interface Science 2005;287:273–87. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.092.

[328] Bouton F, Durand M, Nardello-Rataj V, Serry M, Aubry J-M. Classification of terpene oils using the fish diagrams and the Equivalent Alkane Carbon (EACN) scale. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2009;338:142–7. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.05.027.

[329] Wan W, Zhao J, Harwell JH, Shiau B-J. Characterization of Crude Oil Equivalent Alkane Carbon Number (EACN) for Surfactant Flooding Design. Journal of Dispersion Science and Technology 2016;37:280–7. https://doi.org/10.1080/01932691.2014.950739.

[330] Wang S, Chen C, Yuan N, Ma Y, Ogbonnaya OI, Shiau B, et al. Design of extended surfactant-only EOR formulations for an ultrahigh salinity oil field by using hydrophilic lipophilic deviation (HLD) approach: From laboratory screening to simulation. Fuel 2019;254:115698. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115698.

[331] Salager J-L, Marquez N, Graciaa A, Lachaise J. Partitioning of Ethoxylated Octylphenol Surfactants in Microemulsion−Oil−Water Systems: Influence of Temperature and Relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation. Langmuir 2000;16:5534–9. https://doi.org/10.1021/la9905517.

[332] Miñana-Perez M, Graciaa A, Lachaise J, Salager J-L. Solubilization of polar oils with extended surfactants. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 1995;100:217–24. https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03186-H.

[333] Phan TT, Witthayapanyanon A, Harwell JH, Sabatini DA. Microemulsion-Based Vegetable Oil Detergency Using an Extended Surfactant. J Surfact Deterg 2010;13:313–9. https://doi.org/10.1007/s11743-010-1184-9.

[334] Phan TT, Harwell JH, Sabatini DA. Effects of Triglyceride Molecular Structure on Optimum Formulation of Surfactant-Oil-Water Systems. J Surfact Deterg 2010;13:189–94. https://doi.org/10.1007/s11743-009-1155-1.

[335] Zhang Y, Cai H-Y, Hu S-S, Li J-G, Gong Q-T, Ma W-J, et al. Interfacial dilational properties of betaines and sulfonate mixtures: Effects of alkyl chain length. Journal of Dispersion Science and Technology 2020;41:195–206. https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1561305.

[336] Varadaraj Ramesh, Valint PJr, Bock Jan, Zushma Stephen, Brons Neil. Synthesis and fundamental interfacial properties of two isomeric alkyl xylene sulfonate surfactants. Langmuir 1991;7:658–64. https://doi.org/10.1021/la00052a012.

[337] Solairaj S, Britton C, Lu J, Kim DH, Weerasooriya U, Pope GA. New Correlation to Predict the Optimum Surfactant Structure for EOR. SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2012. https://doi.org/10.2118/154262-MS.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

[338] Snabre P, Brunel L, Meunier G. Multiple Light Scattering Methods for Dispersion Characterization and Control of Particulate Processes. In: Provder T, Texter J, editors. Particle Sizing and Characterization, vol. 881, Washington, DC: American Chemical Society; 2004, p. 33–44. https://doi.org/10.1021/bk-2004-0881.ch002.

[339] Mengual O, Meunier G, Cayre I, Puech K, Snabre P. Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser: the TURBISCAN MA 1000. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 1999;152:111–23. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00680-3.

[340] Princen HM, Zia IYZ, Mason SG. Measurement of interfacial tension from the shape of a rotating drop. Journal of Colloid and Interface Science 1967;23:99–107. https://doi.org/10.1016/0021-9797(67)90090-2.

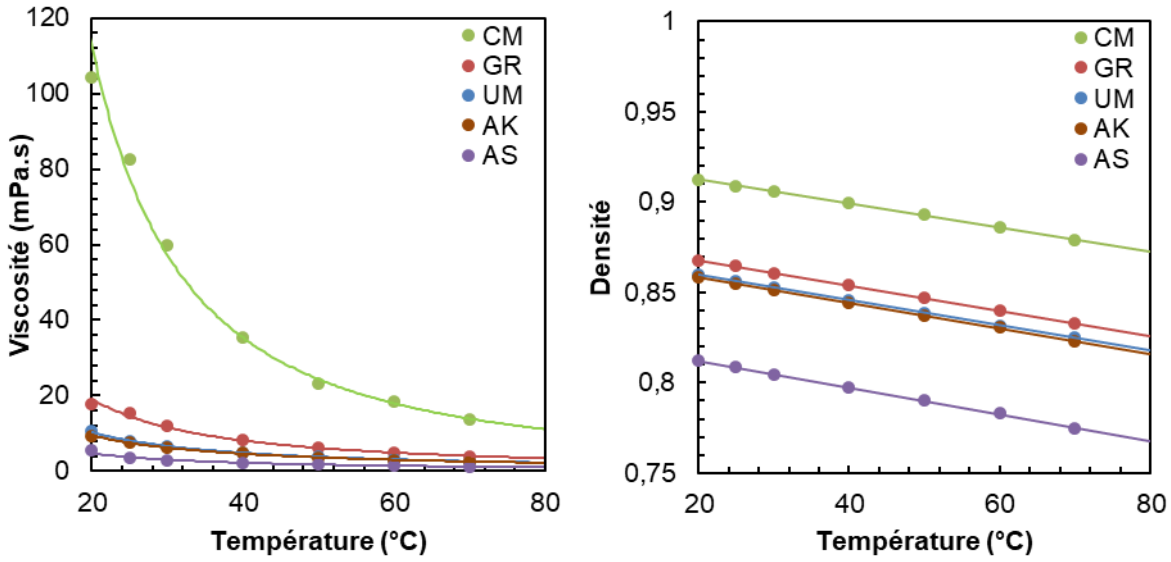
© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Annexes



© 2020 Tous droits réservés.



Annexe 1 : Profils de viscosité (gauche) et de densité (droite) des bruts pétroliers en fonction de la température

Famille	Fournisseur	Formule	MA (%)
Sulfates	BASF	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$	12,8
		n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	17,5
		n-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{0,1}SO_4Na$	57
		n-$C_{16\text{-}18}PO_{22}SO_4Na$	25
		n-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_5SO_4Na$	19
		n-$C_{16\text{-}18}PO_{15}EO_7SO_4Na$	19
		i-$C_3C_7PO_4SO_4Na$	19,5
Sulfonates	BASF	*n*-$C_{16\text{-}18}EO_{10}SO_3Na$	20
	CEPSA	*n*-$C_{10\text{-}13}$-Ph-SO_3Na	51,6
		$(n\text{-}C_{10\text{-}13})_2$-Ph-$SO_3Na$	55
	Solvay	*i*-C_{13}-PO_7-EO_4-$CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$	33
		i-C_{13}-PO_7-EO_8-$CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$	33
		i-C_{13}-PO_3-EO_{12}-$CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$	33
		i-C_{13}-PO_7-EO_{12}-$CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$	33
Carboxylates	BASF	*n*-$C_{16\text{-}18}$-EO_5OCH_2COONa	44
		n-$C_{16\text{-}18}$-EO_7OCH_2COONa	45
		n-$C_{16\text{-}18}$-$EO_{10}OCH_2COONa$	45
		n-$C_{16\text{-}18}$-PO_3-$EO_{10}OCH_2COONa$	45
		n-$C_{16\text{-}18}$-PO_7-EO_5OCH_2COONa	45
		n-$C_{16\text{-}18}$-PO_7-$EO_{10}OCH_2COONa$	45
		n-$C_{16\text{-}18}$-PO_7-$EO_{25}OCH_2COONa$	45
		$C_{24\text{-}26\text{-}28\ Guerbet}$-$EO_{10}OCH_2COONa$	45
		$C_{24\text{-}26\text{-}28\ Guerbet}EO_{10}OCH_2COONa$	45
		$C_{24\text{-}26\text{-}28\ Guerbet}EO_{25}OCH_2COONa$	45
Alcools éthoxylés	BASF	*i*-$C_{10}EO_8$	100

© 2020 Tous droits réservés.

		i-$C_{10}EO_9$	100
		i-$C_{10}EO_{10}$	100
		i-$C_{11}EO_8$	100
		i-$C_{11}EO_9$	100
		i-$C_{11}EO_{10}$	100
		i-$C_{13}EO_3$	100
		i-$C_{13}EO_5$	100
		i-$C_{13}EO_7$	100
		i-$C_{13}EO_{10}$	100
		i-$C_{13}EO_{13}$	100
		i-$C_{13}EO_{15}$	100
		i-$C_{17}EO_7$	100
		i-$C_{17}EO_9$	100
		i-$C_{17}EO_{12}$	100
		i-$C_{17}EO_{18}$	100
		n-$C_{17}EO_6$	100
		n-$C_{17}EO_9$	100
		n-$C_{17}EO_{12}$	100
		n-$C_{17}EO_{18}$	100
		$C_{18\ Guerbet}EO_{18}$	100
		$C_{18\ Guerbet}PO_9EO_4$	100

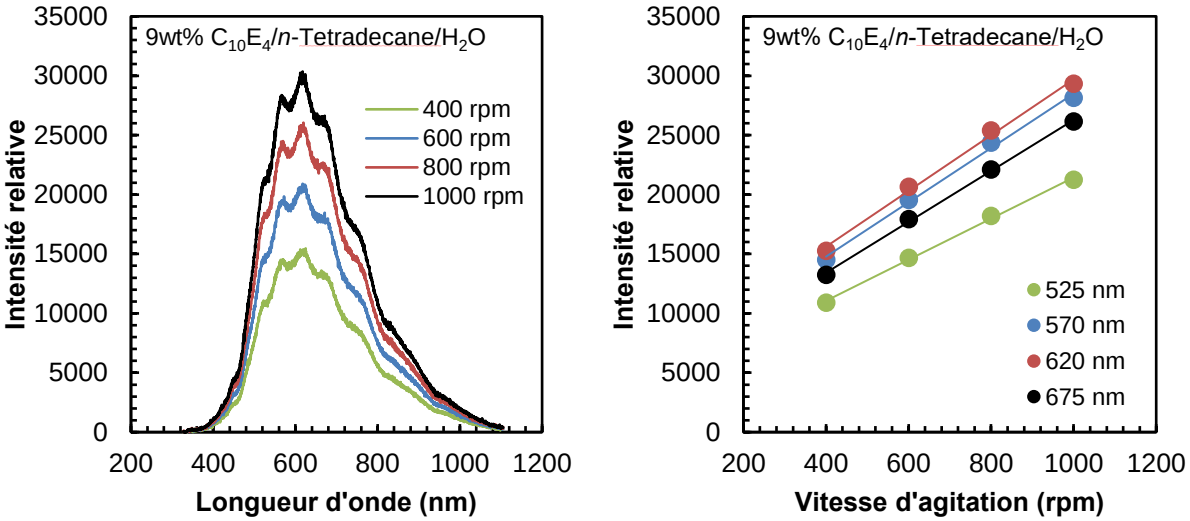
Annexe 2 : Tensioactifs EOR utilisés lors de l'étude

Famille	Fournisseur	Formule	MA (%)
Ionique	Sigma Aldrich	nC_{12}-SO_4Na	99
		nC_{12}-SO_3Na	99
		nC_{12}-Ph-SO_3Na	99
		$nC_{17:1}$-COONa	99
	Synthétisé	$C_{12}COONa$	99
		$C_{17:1}COOK$	99
		AOT	99
	TCI	C_8NMe_3Br	99
		$C_{10}NMe_3Br$	99
		$C_{12}NMe_3Br$	99
		$C_{14}NMe_3Br$	99
		$C_{16}NMe_3Br$	99
Non-ionique	Fluka	$C_{12}E_5$	98
		$C_{14}E_5$	99
	TCI	$C_{12}E_3$	95
		$C_{12}E_7$	95
		$C_{12}E_8$	95
	Sigma Aldrich	C_8E_5	98

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

	$C_{10}E_5$	97
	$C_{12}E_6$	98
	Tween 85	-

Annexe 3 : Autres tensioactifs utilisés lors de l'étude



Annexe 4 : Influence de la vitesse d'agitation sur le spectre de rétrodiffusion du système 9wt% $C_{10}E_4$/Tetradécane/H_2O à 30°C

Débit théorique (mL.min^{-1})	Débit expérimental (mL.min^{-1})	Déviation (%)
0,05	0,0503	0,6
0,05	0,0512	2,4
0,05	0,0512	3,0

Annexe 5 : Reproductibilité des débits pour une expérience de SPI dynamique

$$HLD = \alpha - EON + b.S + c_t.(T-25) - k.EACN = 0 \quad \text{à la formulation optimale}$$

$$PACN - EACN + \frac{b}{k}.S + \frac{c_t}{k}(T-25) = 0 \quad with \quad PACN = \frac{\alpha - EON}{k} = 8$$

$$S = -\frac{c_t}{b}(T-25) = -\frac{0.054}{0.13}(20-25) = 2.08\ wt\%\ NaCl \approx 21\ g.L^{-1}\ NaCl$$

Annexe 6 : Prédiction de la salinité optimale du système 3wt% $C_{10}E_4$/n-Octane/$NaCl_{aq}$ à 20°C suivant l'équation du HLD sous forme non-ionique

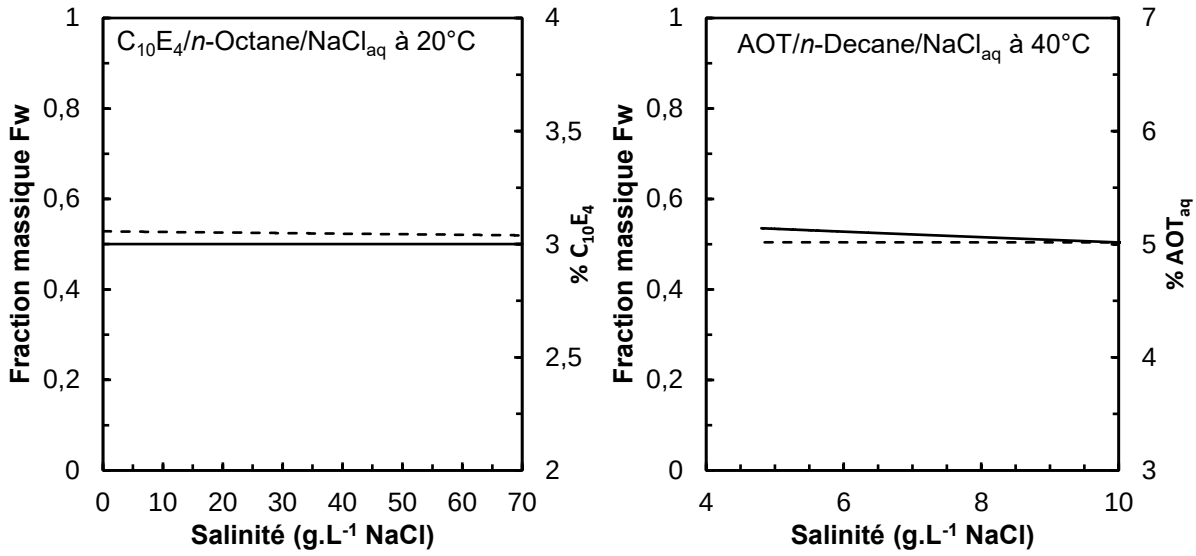
© 2020 Tous droits réservés.

$$HLD = \sigma + Ln(S) + c_t.(T-25) - k.EACN = 0 \quad \text{à } la\ formulation\ optimale$$

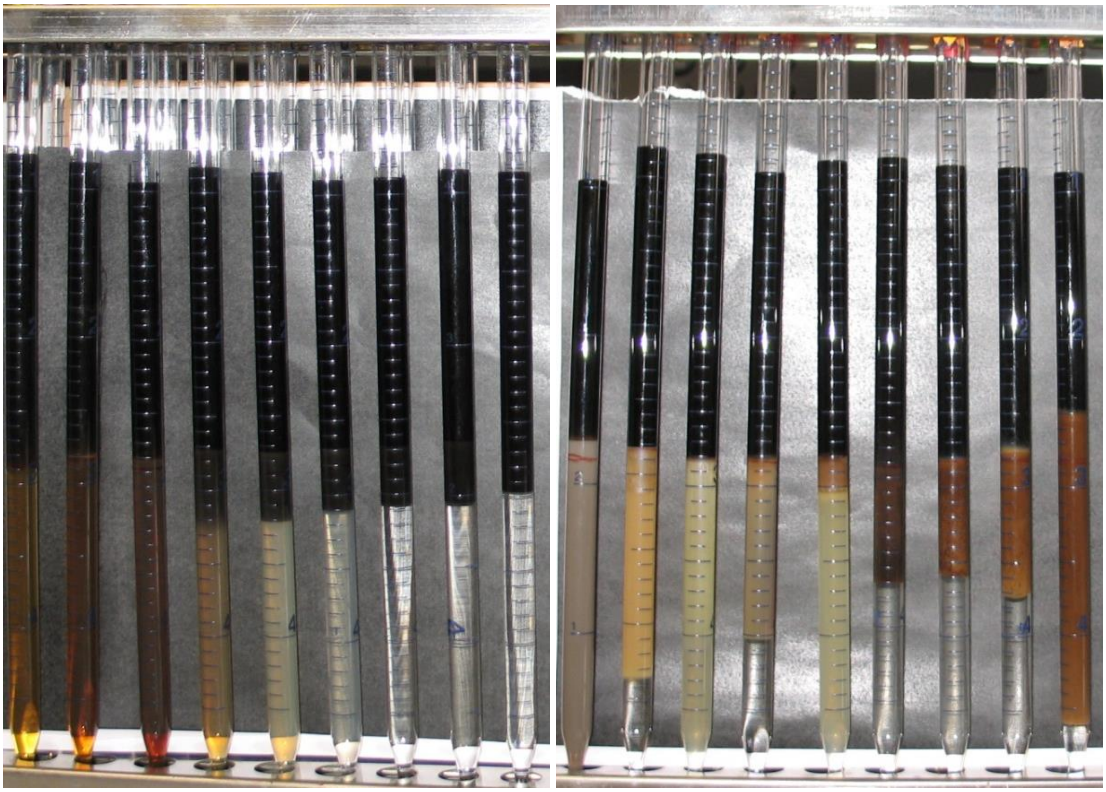
$$Ln(S) = k.EACN - \sigma - c_t.(T-25)$$

$$S = e^{k.EACN-\sigma-c_t.(T-25)} = e^{0.17(10)-2.42+0.01(40-25)} = 0.57\ wt\%\ NaCl \approx 6\ g.L^{-1}\ NaCl$$

Annexe 7 : Prédiction de la salinité optimale du système 5wt% AOT/n-Décane/$NaCl_{aq}$ à 40°C suivant l'équation du HLD sous forme non-ionique

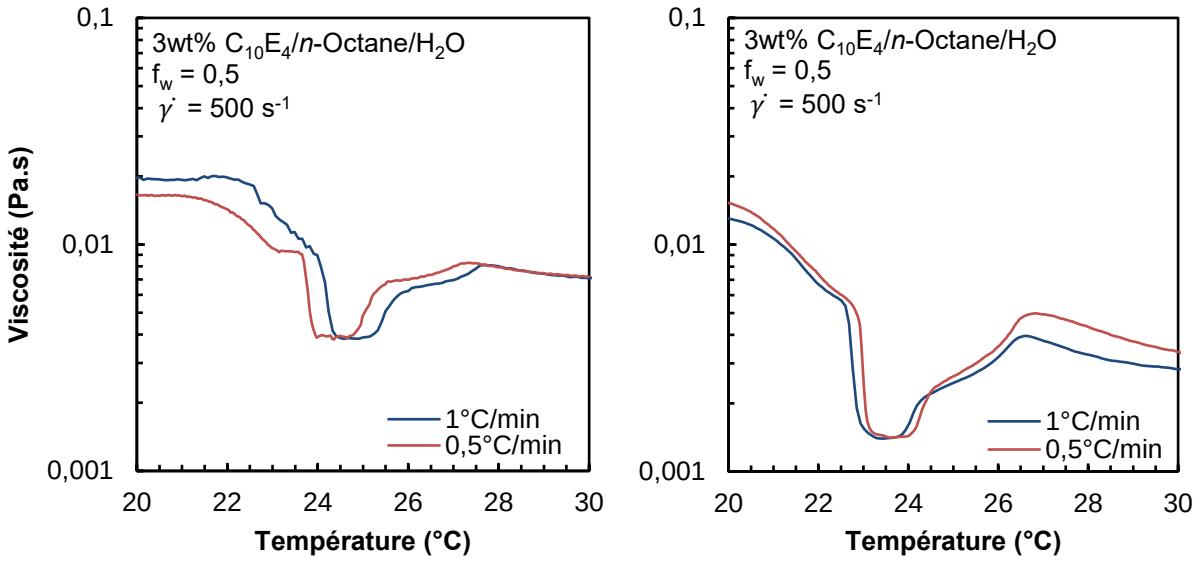


Annexe 8 : Evolution de la fraction massique et de la concentration en tensioactif durant la SPI dynamique du système 3wt% $C_{10}E_4$/n-Octane/$NaCl_{aq}$ à 20°C (gauche) et 5wt% AOT/n-Décane/$NaCl_{aq}$ à 40°C

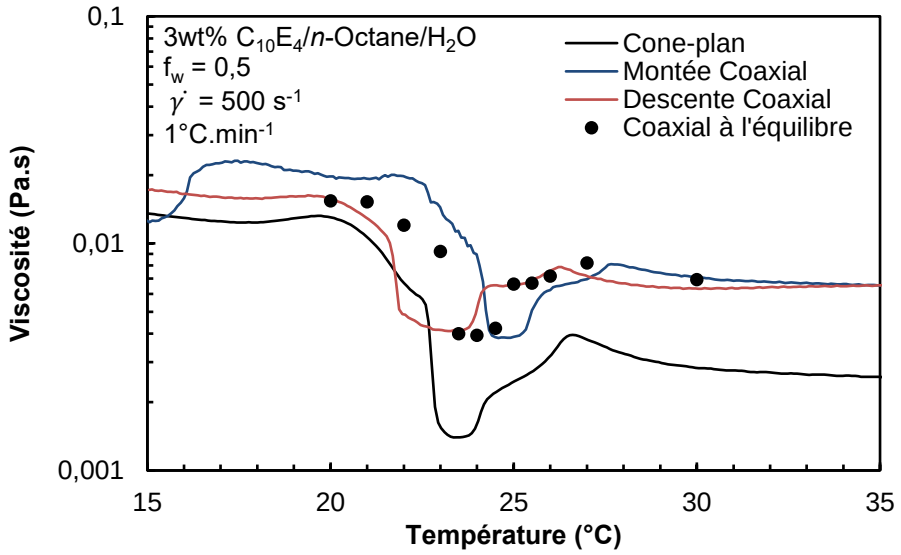


*Annexe 9 : Diagramme de phase à l'équilibre des système [*n$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + i$C_{10}EO_{10}$*]/Huile GR/$NaCl_{aq}$ (gauche) et [*n$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + i$C_{17}EO_{12}$*]/Huile GR/$NaCl_{aq}$ (droite) obtenus à WOR = 1 et 55°C*

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



Annexe 10 : Hystéresis lors de la vitesse de chauffage sur le système 3wt% $C_{10}E_4$/n-Octane/H_2O pour la géométrie cylindre coaxial (gauche) et cône-plan (droite)



Annexe 11 : Mesures d'inversion de phase du système 3wt% $C_{10}E_4$/n-Octane/H_2O par rhéologie suivant différentes géométries

© 2020 Tous droits réservés.

D'une part :

$$Log(\Delta PIT) = 1{,}83.Log(\Delta T) - 1{,}54$$

$$Log(\Delta PIT) + Log(c_T) = 1{,}83.Log(\Delta T) - 1{,}54 + 1{,}83.Log(c_T) - 0{,}83.Log(c_T)$$

$$Log(c_T.\Delta PIT) = 1{,}83.Log(c_T.\Delta T) - 1{,}54 - 0{,}83.Log(c_T) \quad avec \quad c_T = 0{,}06°C^{-1}$$ [90]

$$Log\left(\Delta HLD_{dyn}\right) = 1{,}83.Log(\Delta HLD) + 0{,}80$$

$$Log(\Delta HLD) = 0{,}55.Log\left(\Delta HLD_{dyn}\right) - 0{,}44$$

D'autre part d'après Huh:

$$\frac{\sigma^{*2}.\gamma^*}{\cos\left(\frac{\pi}{4}\right)} = a_H$$

$$\gamma^* = \frac{a_H.\cos\left(\frac{\pi}{4}\right)}{\sigma^{*2}}$$

$$Log(\gamma^*) = Log\left(\frac{a_H.\cos\left(\frac{\pi}{4}\right)}{\sigma^{*2}}\right) = Log\left(a_H.\cos\left(\frac{\pi}{4}\right)\right) - 2.Log(\sigma^*)$$

$$or \quad \sigma^* = \frac{A}{\Delta HLD} \; d'après\; Ghosh\;\&\; Johns\; avec\; A\; une\; constante$$ [156]

$$Log(\gamma^*) = Log\left(a_H.\cos\left(\frac{\pi}{4}\right)\right) - 2.Log\left(\frac{A}{\Delta HLD}\right)$$

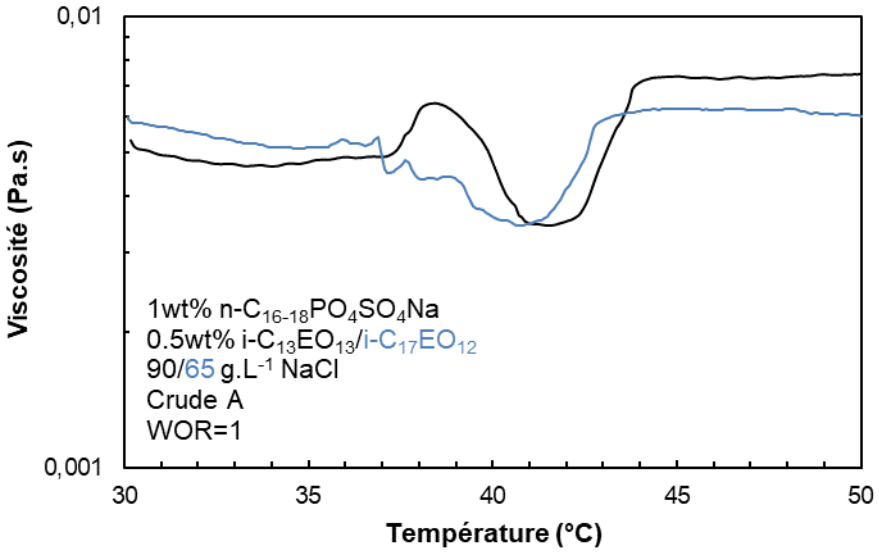
$$Log(\gamma^*) = Log\left(a_H.\cos\left(\frac{\pi}{4}\right)\right) - 2.Log(A) + 2.Log(\Delta HLD)$$

$$Log(\gamma^*) = Log\left(a_H.\cos\left(\frac{\pi}{4}\right)\right) - 2.Log(A) + 2.\left(0{,}55.Log\left(\Delta HLD_{dyn}\right) - 0{,}44\right)$$

$$Log(\gamma^*) = 1{,}1.Log\left(\Delta HLD_{dyn}\right) + B \quad avec\; B\; une\; constante$$

Annexe 12 : Démonstration de la corrélation entre la tension interfaciale à l'optimum et le ΔHLD déterminé des profils d'inversion de phase dynamique en température détectés par viscosité

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



Annexe 13 : Profils d'inversion de phase en température détecté par rhéologie pour les systèmes [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{13}EO_{13}$]/Huile GR/90 g.L^{-1} $NaCl_{aq}$ et [n-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ + i-$C_{17}EO_{12}$]/Huile GR/65 g.L^{-1} $NaCl_{aq}$

$$Pour\ le\ système\ de\ référence\ 3\%\ C_{10}E_4/Octane/H_2O\ on\ a\ \ HLD_1 = PACN_1 - EACN + \sigma_1 S + \tau_1(PIT - 25)$$

$$Si\ on\ ajoute\ un\ tensioactif\ non-ionique\ inconnu\ de\ fraction\ molaire\ x_2\ on\ a\ alors\ à\ l'optimum$$

$$HLD = (1 - x_2).HLD_1 + x_2.HLD_2 = (1 - x).HLD_1 + x.HLD_2 = 0$$

$$PACN_1.(1 - x) - EACN.(1 - x) + \sigma_1 S.(1 - x) + \tau_1(PIT - 25).(1 - x) + PACN_2.(x) - EACN.(x) + \sigma_2 S.(x) + \tau_1(PIT - 25).(x) = 0$$

$$PIT = \frac{(PACN_1 - PACN_2).x - PACN_1 + EACN - S.\left(\sigma_1 + x.(\sigma_2 - \sigma_1)\right)}{\tau_1 + x.(\tau_2 - \tau_1)} + 25$$

$$Avec\ S{\sim}0\ g/L\ \ et\ PACN_1 = EACN = 8$$

$$PIT = \frac{(PACN_1 - PACN_2).x}{\tau_1 + x.(\tau_2 - \tau_1)} + 25$$

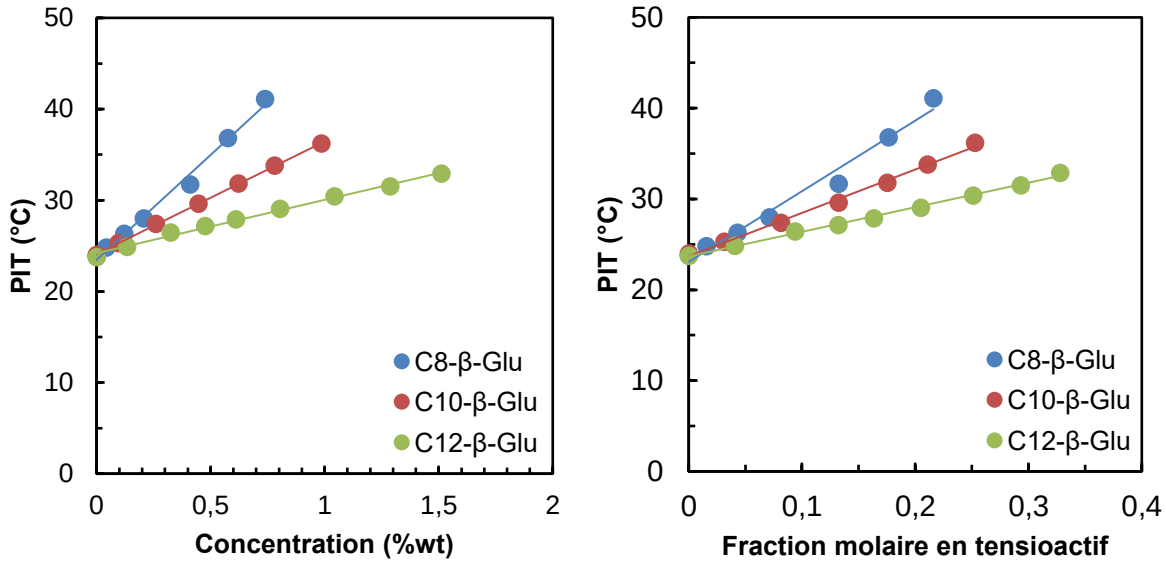
$$\frac{d}{dx}(PIT) = \frac{d}{dx}\left(\frac{(PACN_1 - PACN_2).x}{\tau_1 + x.(\tau_2 - \tau_1)} + 25\right)$$

$$\frac{dPIT}{dx} = \frac{(PACN_1 - PACN_2).\left(\tau_1 + x.(\tau_2 - \tau_1)\right) - (PACN_1 - PACN_2).x.(\tau_2 - \tau_1)}{(\tau_1 + x.(\tau_2 - \tau_1))^2}$$

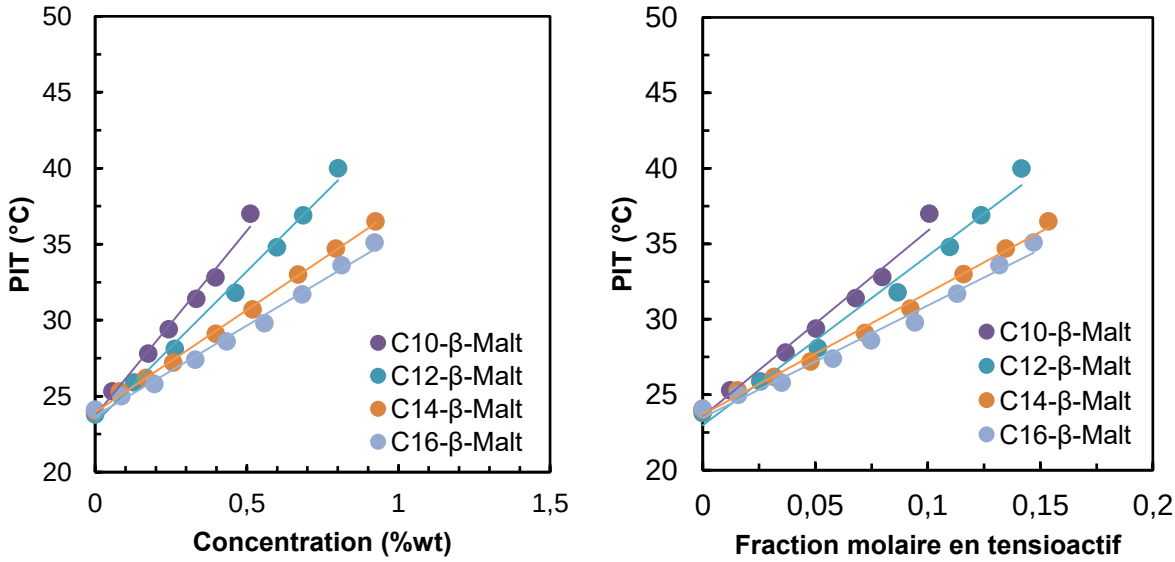
$$\frac{dPIT}{dx} = \frac{(PACN_1 - PACN_2).(\tau_1)}{(\tau_1 + x.(\tau_2 - \tau_1))^2}$$

Annexe 14 : Démonstration de la relation entre la PIT-Slope et le concept du HLD pour les tensioactifs non-ioniques

© 2020 Tous droits réservés.



Annexe 15 : Variation de la PIT du système de référence en fonction de l'ajout des différents tensioactifs sucres purs de type glucoside suivant la fraction massique (gauche) et molaire (droite) en tensioactif ajouté



Annexe 16 : Variation de la PIT du système de référence en fonction de l'ajout des différents tensioactifs sucres purs de type maltoside suivant la fraction massique (gauche) et molaire (droite) en tensioactif ajouté

$$x_i = \frac{n_i}{n_{total}} = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\frac{m_{total}}{M_{éq}}} = \frac{m_i}{m_{total}} \cdot \frac{M_{éq}}{M_i} = X_i \frac{M_{éq}}{M_i}$$

$$\sum(x_i) = 1 \quad d'où \quad \sum\left(X_i \frac{M_{éq}}{M_i}\right) = M_{éq} \sum\left(\frac{X_i}{M_i}\right) = 1 \quad et\ donc \quad M_{éq} = \frac{1}{\sum\left(\frac{X_i}{M_i}\right)}$$

Annexe 17 : Démonstration du calcul de la masse molaire équivalente $M_{éq}$ et de la fraction molaire de chaque tensioactif x_i en fonction de la fraction massique X_i, du nombre de mol n_i, de la masse m_i et de la masse molaire M_i de chaque tensioactif dans le mélange

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

$$Pour\ le\ système\ de\ référence\ 3\%\ C_{10}E_4/Octane/H_2O\ on\ a\ \ HLD_1 = PACN_1 - EACN + \delta_1 S + \tau_1(T-25)$$

$$Si\ on\ ajoute\ un\ tensioactif\ inconnu\ de\ fraction\ molaire\ x_2\ on\ a\ alors\ \text{à}\ l'optimum$$

$$HLD = (1-x_2).HLD_1 + x_2.HLD_2 = (1-x).HLD_1 + x.HLD_2 = 0$$

$$PACN_1.(1-x) - EACN.(1-x) + \delta_1 S.(1-x) + \tau_1(T-25).(1-x) + PACN_2.(x) - EACN.(x) + \delta_2 S.(x) + \tau_1(T-25).(x) = 0$$

$$PACN_1 + (PACN_2 - PACN_1).x - EACN + S.\left(\delta_1 + x.(\delta_2 - \delta_1)\right) + (T-25).\left(\tau_1 + x.(\tau_2 - \tau_1)\right) = 0$$

$$S = \frac{(PACN_1 - PACN_2).x - PACN_1 + EACN - (T-25).\left(\tau_1 + x.(\tau_2 - \tau_1)\right)}{\delta_1 + x.(\delta_2 - \delta_1)}$$

$$Avec\ T{\sim}25\ °C\ et\ PACN_1 = EACN = 8$$

$$S = \frac{(PACN_1 - PACN_2).x}{\delta_1 + x.(\delta_2 - \delta_1)}$$

$$\frac{d}{dx}(S) = \frac{d}{dx}\left(\frac{(PACN_1 - PACN_2).x}{\delta_1 + x.(\delta_2 - \delta_1)}\right)$$

$$\frac{dS}{dx} = \frac{dSPI}{dx} = \frac{(PACN_1 - PACN_2).\left(\delta_1 + x.(\delta_2 - \delta_1)\right) - (PACN_1 - PACN_2).x.(\delta_2 - \delta_1)}{\left(\delta_1 + x.(\delta_2 - \delta_1)\right)^2}$$

$$\frac{dSPI}{dx} = \frac{(PACN_1 - PACN_2).(\delta_1)}{\left(\delta_1 + x.(\delta_2 - \delta_1)\right)^2}$$

Annexe 18 : Démonstration de la relation entre la SPI-Slope et le concept du HLD pour les tensioactifs non-ioniques

© 2020 Tous droits réservés.

Tensioactif	Nombre de groupe EO	dPIT/dx prédit (°C)	dS/dx prédit ($g.L^{-1}$)
$nC_{12}EO_xOCH_2COONa$	0	417	498
	1	432	582
	2	448	666
	3	464	750
	5	496	917
	10	575	1337
	15	654	1756
	20	733	2175
	25	812	2594
$nC_{16}EO_xOCH_2COONa$	0	365	398
	1	380	482
	2	396	566
	3	412	649
	5	444	817
	10	523	1236
	15	602	1655
	20	681	2074
	25	760	2493
$nC_{16}PO_2EO_xOCH_2COONa$	0	305	278
	1	321	362
	2	337	446
	3	352	529
	5	384	697
	10	463	1116
	15	542	1535
	20	621	1954
	25	700	2373
$nC_{16}PO_4EO_xOCH_2COONa$	0	245	158
	1	261	242
	2	277	326
	3	293	409
	5	324	577
	10	403	996
	15	483	1415
	20	562	1834
	25	641	2253
$nC_{16}PO_6EO_xOCH_2COONa$	0	186	38
	1	202	122
	2	217	205
	3	233	289
	5	265	457
	10	344	876
	15	423	1295
	20	502	1714
	25	581	2133
$nC_{16}EO_xSO_4Na$	0	379	255
	1	394	339

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

	2	410	423
	3	426	507
	5	458	674
	10	537	1093
	15	616	1512
	20	695	1932
	25	774	2351
$nC_{16}EO_xSO_3Na$	0	464	290
	1	480	373
	2	496	457
	3	512	541
	5	543	709
	10	622	1128
	15	701	1547
	20	780	1966
	25	859	2385
$nC_{20}EO_xOCH_2COONa$	0	313	298
	1	328	381
	2	344	465
	3	360	549
	5	392	717
	10	471	1136
	15	550	1555
	20	629	1974
	25	708	2393
$nC_{24}EO_xOCH_2COONa$	0	261	197
	1	276	281
	2	292	365
	3	308	449
	5	340	616
	10	419	1035
	15	498	1455
	20	577	1874
	25	656	2293

Annexe 19 : Structures et valeurs de PIT-Slope et de SPI-Slope prédites pour les tensioactifs virtuels considérés

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

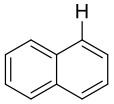
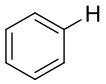
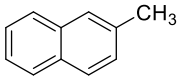
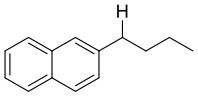
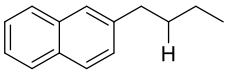
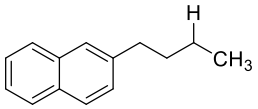
Structure du tensioactif	HLB	dPIT/dx prédit (°C)	dS/dx prédit ($g.L^{-1}$)
$C_{12}EO_1$	3,6	-41	-198
C_9PhEO_1	4	-120	-460
C_8PhEO_1	4,1	-107	-435
$C_{18:1}EO_2$	4,5	-103	-265
$C_{18}EO_2$	4,9	-103	-265
$C_{16}EO_2$	5,7	-77	-215
C_9PhEO_2	5,7	-104	-376
$C_{18}EO_3$	6,2	-87	-181
$C_{18:1}EO_3$	6,6	-87	-181
C_8PhEO_3	7,3	-75	-268
$C_{13}EO_3$	8	-22	-55
$C_{16}EO_3$	8	-61	-131
$C_{18:1}EO_4$	8	-71	-97
$C_{12}EO_3$	8,4	-9	-30
C_9PhEO_4	8,4	-72	-209
$C_{14}EO_3$	8,6	-35	-81
$C_{18}EO_5$	8,9	-55	-13
$C_{18:1}EO_5$	8,9	-55	-13
$C_{12}EO_2$	9,5	-25	-114
C_8PhEO_4	9,65	-59	-184
$C_{12}EO_4$	10,1	7	53
C_8PhEO_5	10,2	-43	-100
C_9PhEO_5	10,3	-56	-125
$C_{16}EO_6$	10,5	-14	121
$C_{13}EO_6$	11,2	25	196
$C_{18}EO_7$	11,2	-24	154
C_8PhEO_6	11,2	-28	-16
C_9PhEO_6	11,4	-40	-41
$C_{12}EO_5$	11,7	23	137
$C_{16}EO_7$	11,8	2	205
C_5EO_3	12	82	145
C_8PhEO_7	12	-12	68
$C_{12}EO_7$	12,1	54	305
$C_{16}EO_8$	12,4	18	288
$C_{18}EO_{10}$	12,4	24	406
$C_{18:1}EO_{10}$	12,4	24	406
$C_{14}EO_7$	12,5	28	255
C_8PhEO_8	12,6	4	152
C_4EO_3	12,81	95	170
$C_{16}EO_{10}$	12,9	50	456
C_9PhEO_8	13	-9	126
C_9PhEO_9	13	7	210
$C_{13}EO_9$	13,1	73	447
$C_{12}EO_9$	13,3	86	473
C_8PhEO_9	13,3	20	235
C_5EO_4	13,33	98	229
C_9PhEO_{10}	13,4	23	294

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

C_8EO_5	13,5	75	238
C_8PhEO_{10}	13,6	36	319
$C_{12}EO_8$	13,7	70	389
$C_{13}EO_{10}$	13,8	89	531
C_9PhEO_{11}	13,8	39	378
C_8PhEO_{11}	14	52	403
C_5EO_4	14,08	98	229
$C_{13}EO_{11}$	14,1	104	615
C_9PhEO_{12}	14,1	54	462
$C_{18}EO_{15}$	14,2	103	825
C_9PhEO_{13}	14,4	70	546
C_8PhEO_{13}	14,5	83	571
$C_{13}EO_{12}$	14,6	120	699
C_8PhEO_{12}	14,6	67	487
C_9PhEO_{14}	14,7	86	629
$C_{12}EO_{12}$	14,8	133	724
$C_{12}EO_{20}$	15	260	1395
C_9PhEO_{15}	15	102	713
$C_{16}EO_{20}$	15,3	208	1294
$C_{18}EO_{20}$	15,3	182	1244
$C_{18:1}EO_{20}$	15,3	182	1244
$C_{13}EO_{15}$	15,4	168	950
$C_{12}EO_{15}$	15,5	181	975
$C_{16}EO_{15}$	15,5	129	875
$C_{18}EO_{21}$	15,5	198	1328
C_9PhEO_{20}	16	181	1132
$C_{12}EO_{23}$	16,9	307	1646
C_9PhEO_{30}	17,1	339	1971
C_8PhEO_{30}	17,3	352	1996
$C_{18}EO_{40}$	17,4	498	2920
C_9PhEO_{40}	17,7	497	2809
C_8PhEO_{40}	17,8	510	2834
C_9PhEO_{50}	18,2	655	3647
$C_{16}EO_{25}$	18,5	287	1713
C_8PhEO_{70}	18,6	984	5348
C_9PhEO_{100}	19	1446	7838
$C_{16}EO_{30}$	19,5	366	2132

Annexe 20 : Structures et valeurs de HLB expérimentales, de PIT-Slope et de SPI-Slope prédites pour les tensioactifs non-ioniques alkyl éthoxylés et alkyl phényl éthoxylés considérés par l'étude de Guo et al. [257]

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

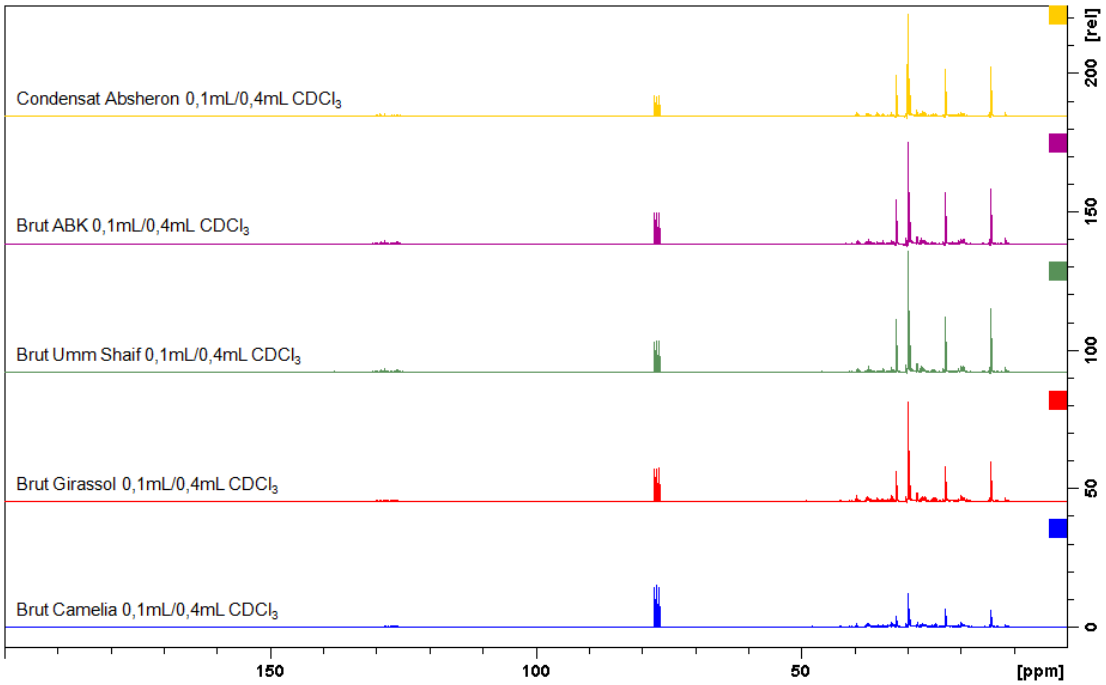
Déplacement (ppm)	Type	Description	% molaire GR	% molaire CM
7,2 – 9,0	H_{dar}		5,4	6,3
6,0 – 7,2	H_{mar}		1,1	2,6
6,0 – 9,0	H_{ar}	H aromatique total	6,4	8,9
4,5 – 6,0	H_{olf}	H oléfinique	-	-
3,4 – 4,5	H_{alfa1}		2,3	1,7
2,2 – 4,5	H_{alfa}		15,0	15,2
2,2 – 1,2	H_{beta}		56,2	48,6
1,2 - 0	H_{gamma}		21,8	25,9
4,5 - 0	H_{sat}	H aliphatique total	93,2	89,7

Annexe 21 : Déplacements chimiques remarquables des asphaltènes des huiles GR et de CM en RMN ^{1}H (1wt% Asphaltènes/CCl_4/D_2O)

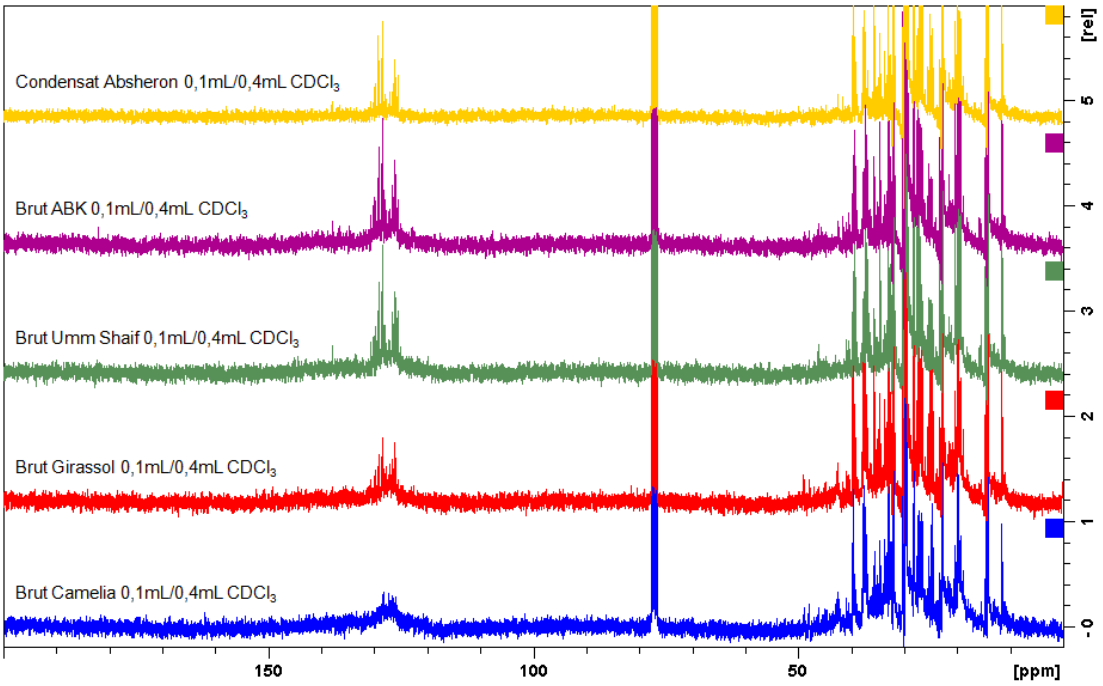
Déplacement (ppm)	Type	Description	% molaire GR	% molaire CM
137 - 160	$C_{ar\text{-}alk}$	C alkyl substitué sur aromatique excepté methyl	7,3	2,8
100 - 160	$C_{ar\text{-}tot}$	C aromatique total	26,9	44,5
0 – 70	$C_{sat\text{-}tot}$	C saturé total	73,1	55,5
14	$C_{met\text{-}term}$	C methyl terminal	4,6	1,4
10 – 12 **18 - 20**	$C_{met\text{-}branch}$	C méthyl branché	5,9	4,5

Annexe 22 : Déplacements chimiques remarquables des asphaltènes des huiles GR et de CM en RMN ^{13}C (10wt% Asphaltènes/CCl_4/D_2O)

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

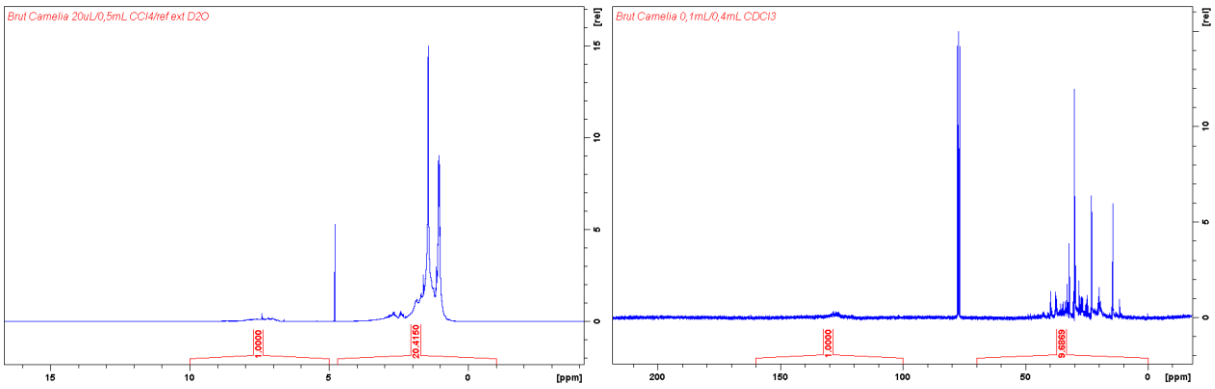


Annexe 23 : RMN ^{13}C des différents bruts pétroliers (solvant $CDCl_3$)

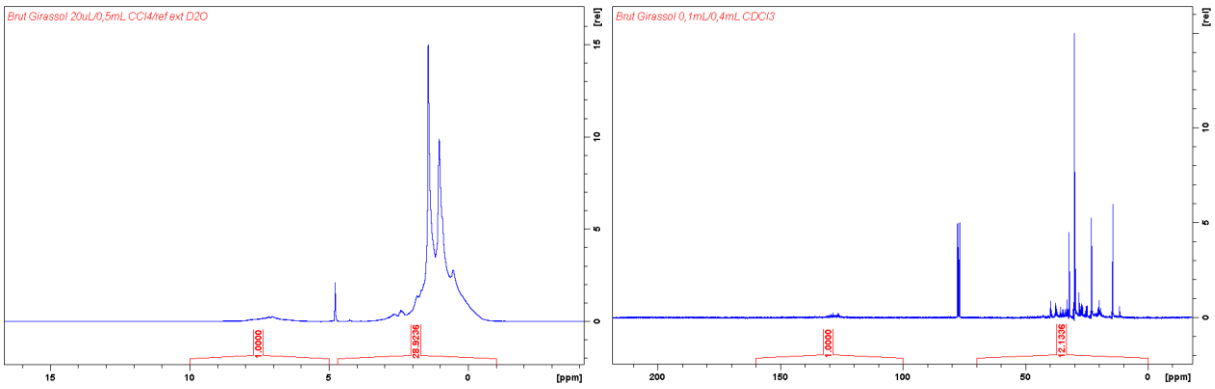


Annexe 24 : RMN ^{13}C des différents bruts pétroliers avec agrandissement des signaux aromatiques (solvant $CDCl_3$)

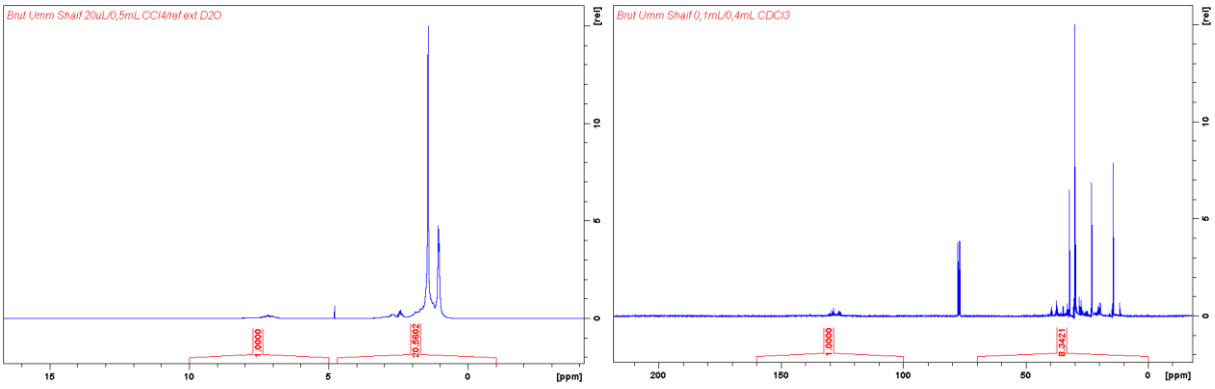
© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



Annexe 25 : RMN ^{1}H (gauche) et ^{13}C (droite) du brut pétrolier Camelia avec intégration des signaux aromatiques et aliphatiques

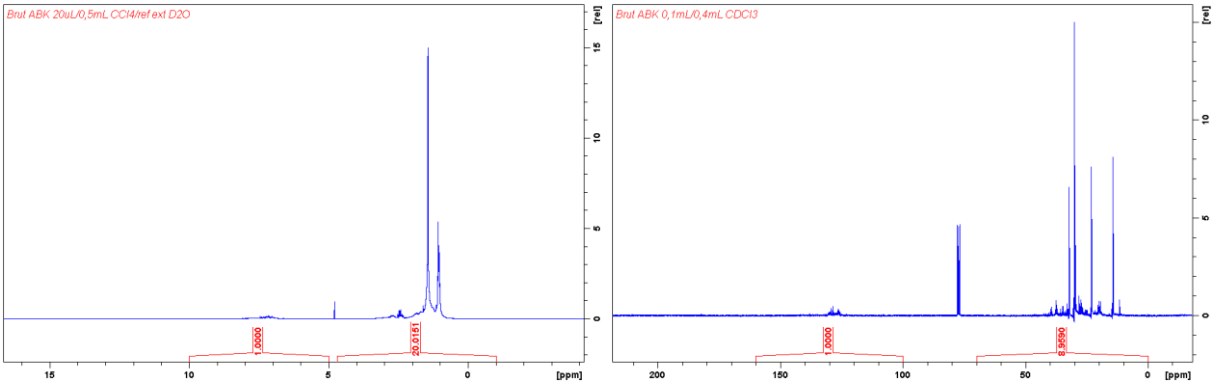


Annexe 26 : RMN ^{1}H (gauche) et ^{13}C (droite) du brut pétrolier Girassol avec intégration des signaux aromatiques et aliphatiques

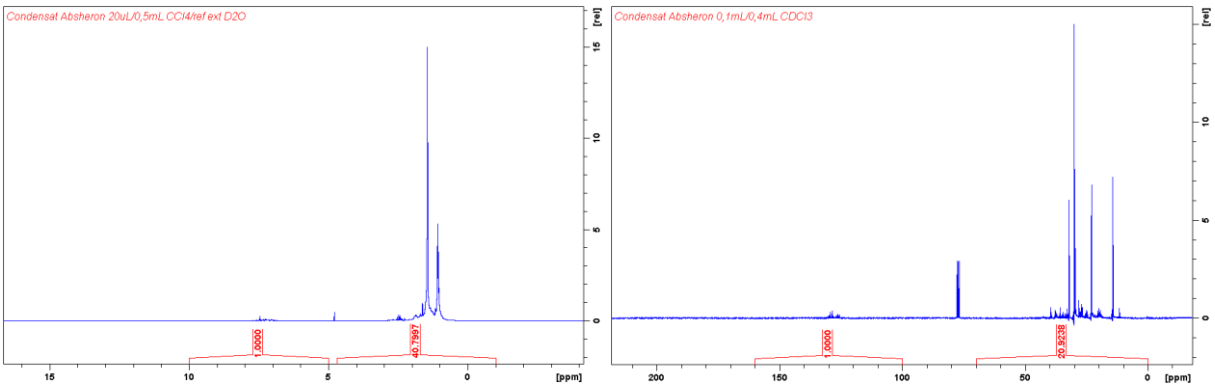


Annexe 27 : RMN ^{1}H (gauche) et ^{13}C (droite) du brut pétrolier Umm Shaif avec intégration des signaux aromatiques et aliphatiques

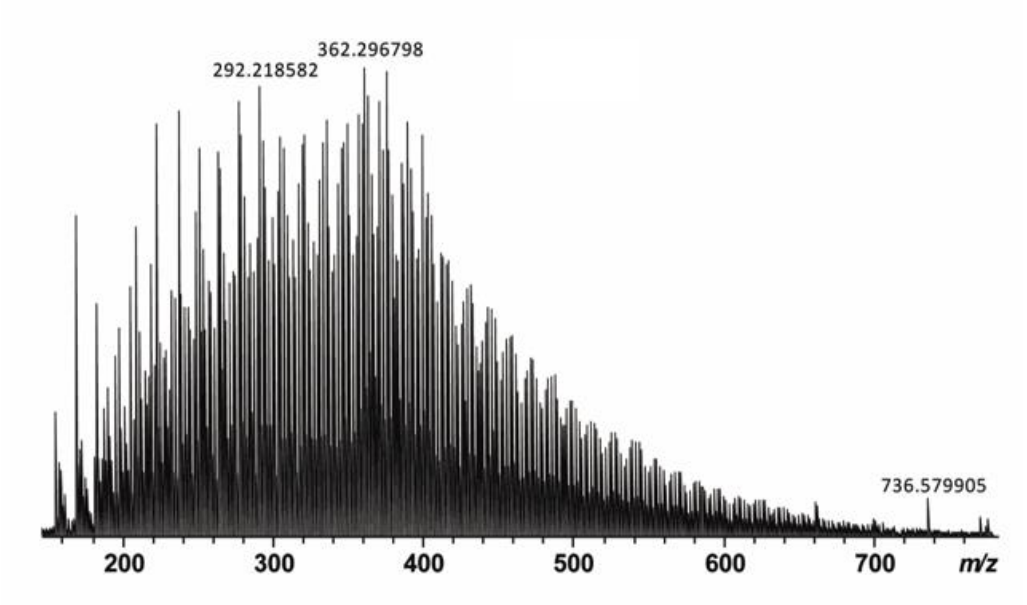
© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



Annexe 28 : RMN ^{1}H (gauche) et ^{13}C (droite) du brut pétrolier ABK avec intégration des signaux aromatiques et aliphatiques

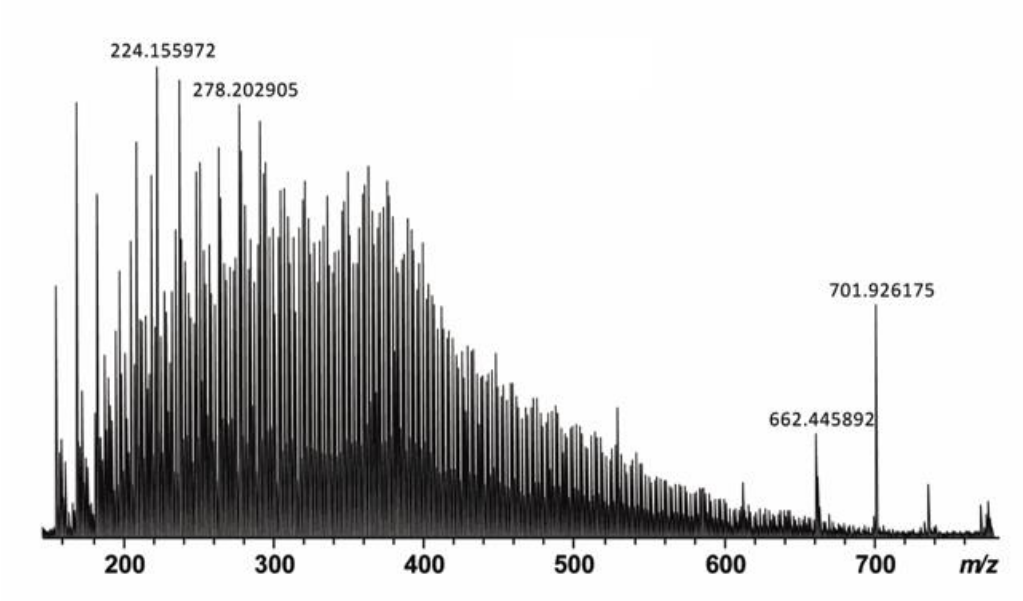


Annexe 29 : RMN ^{1}H (gauche) et ^{13}C (droite) du condensat Absheron avec intégration des signaux aromatiques et aliphatiques

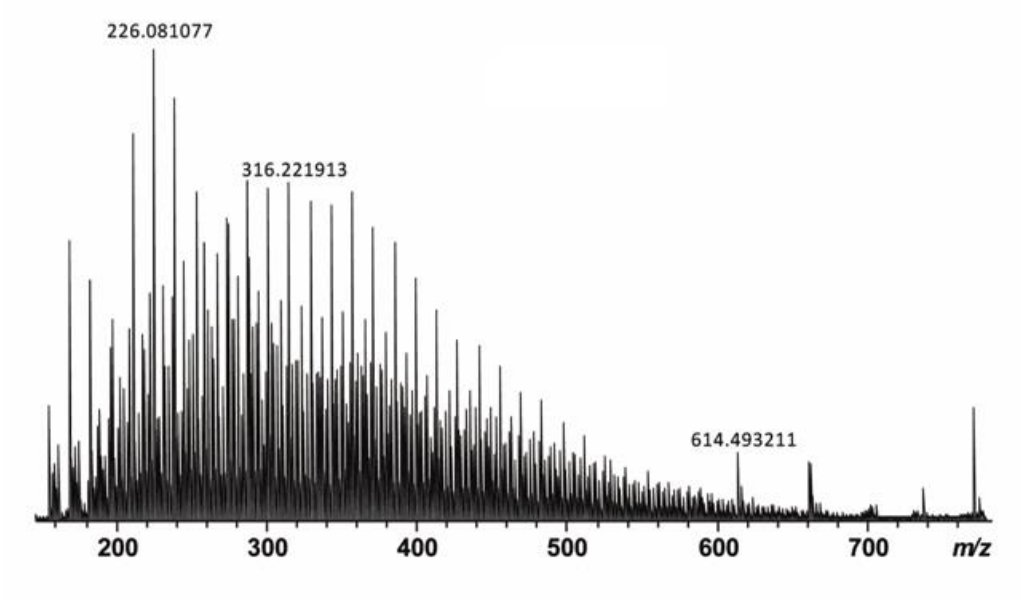


Annexe 30 : Spectre de masse du brut Camelia réalisé par FT-ICR-MS avec l'ionisation de type APPI+

© 2020 Tous droits réservés.

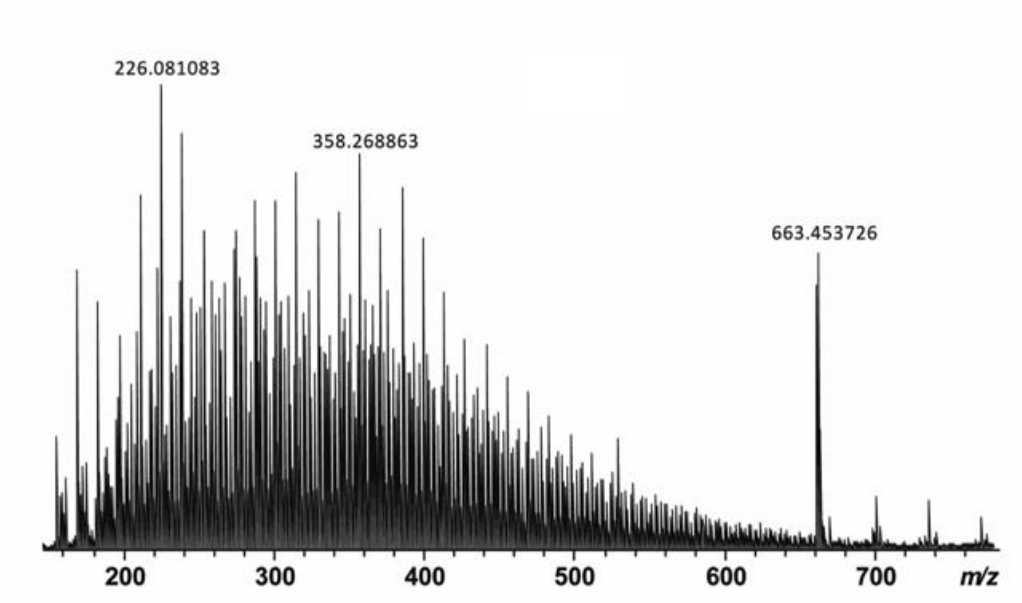


Annexe 31 : Spectre de masse du brut Girassol réalisé par FT-ICR-MS avec l'ionisation de type APPI+

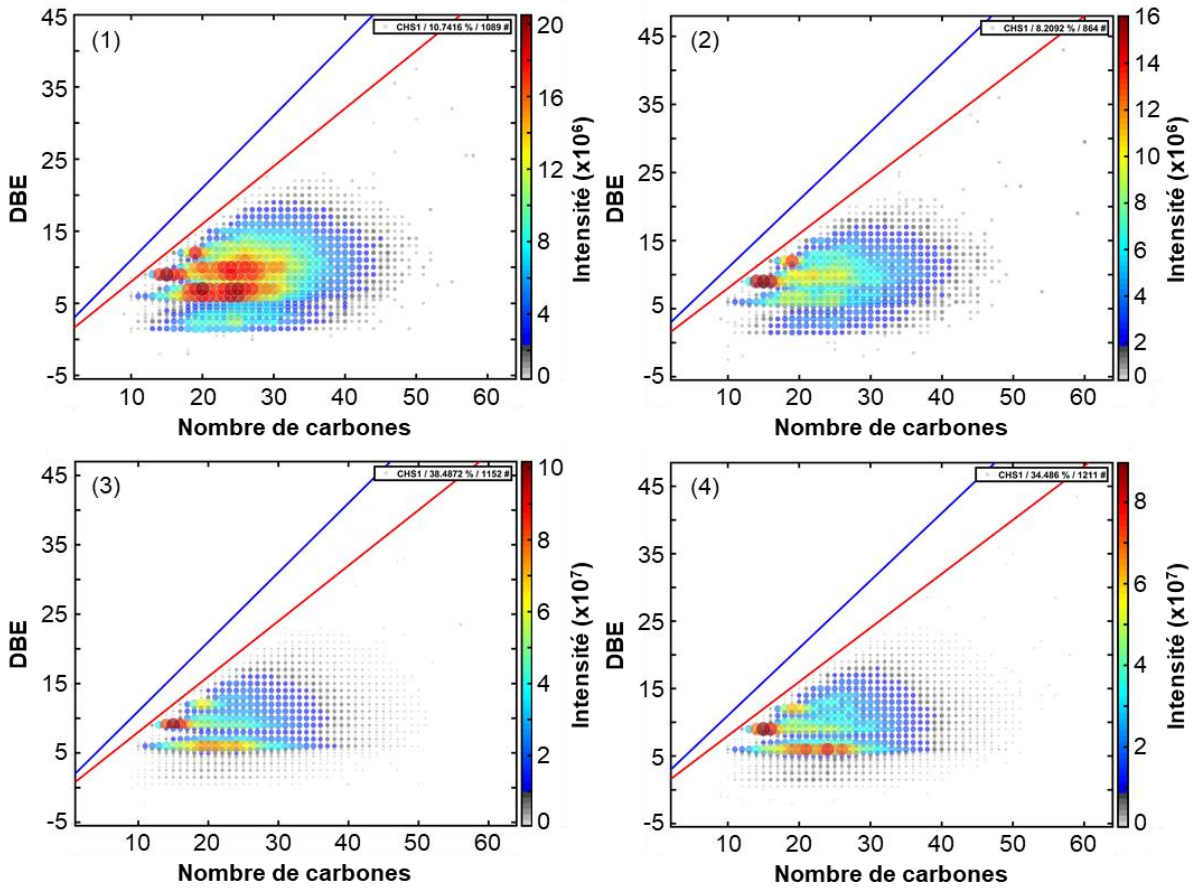


Annexe 32 : Spectre de masse du brut Umm Shaif réalisé par FT-ICR-MS avec l'ionisation de type APPI+

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

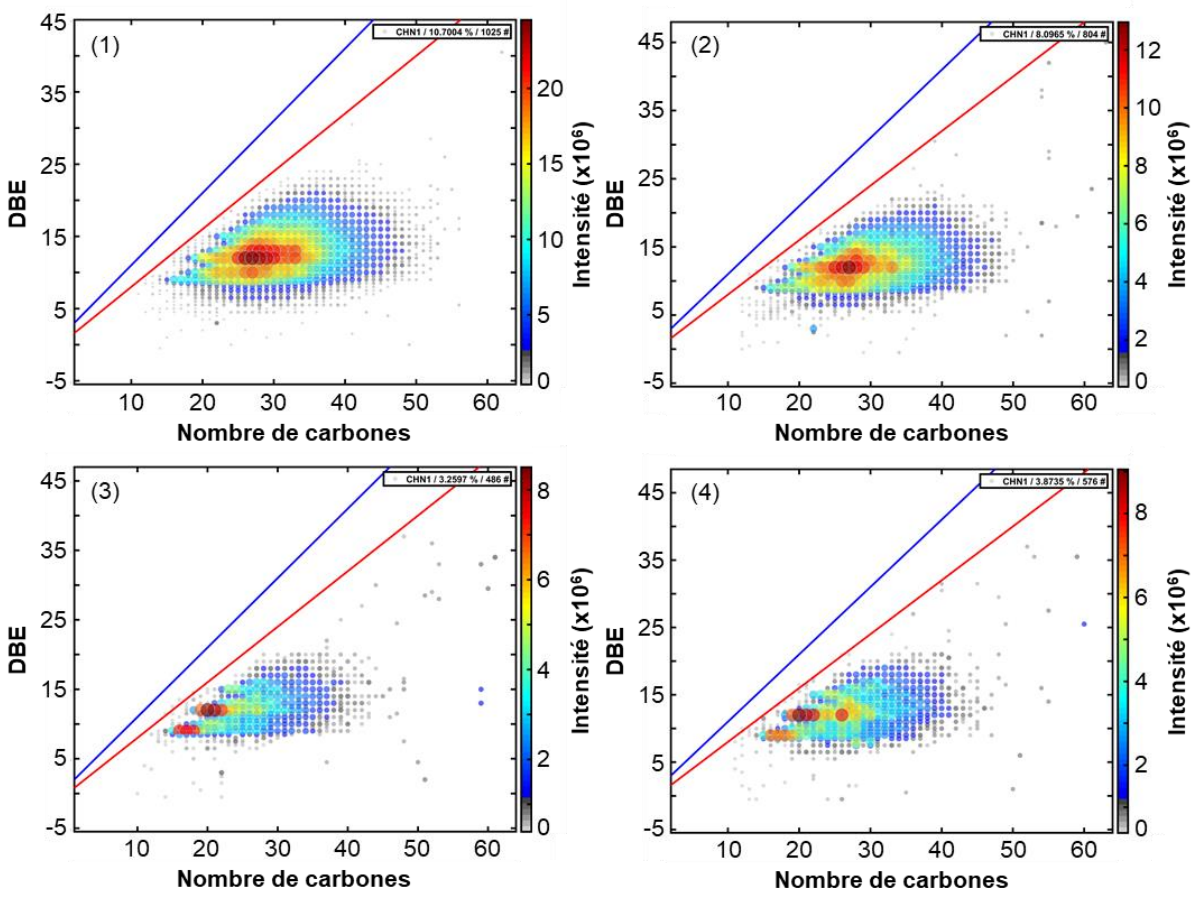


Annexe 33 : Spectre de masse du brut ABK réalisé par FT-ICR-MS avec l'ionisation de type APPI+



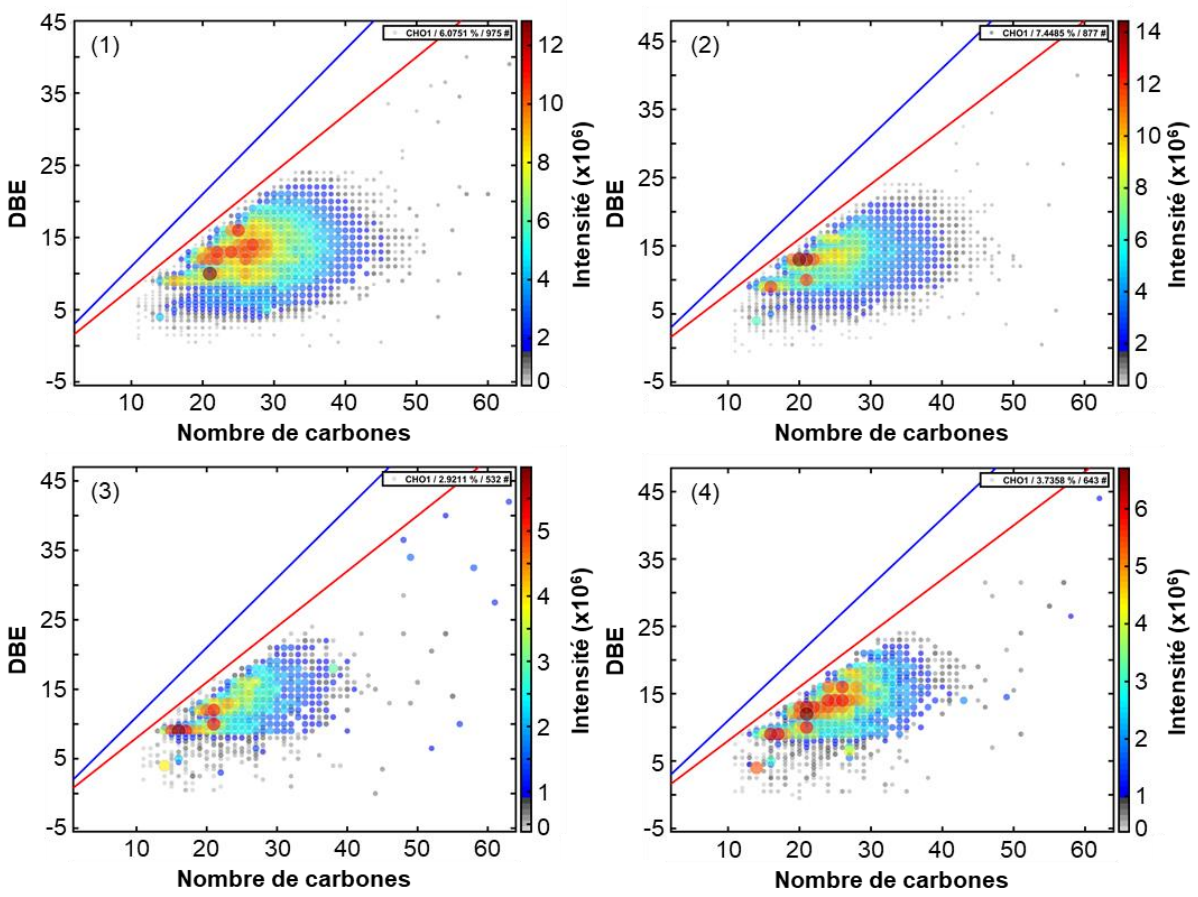
Annexe 34 : Diagramme « Double-bond equivalent » de la famille CHS_1 pour les bruts Camelia (1), Girassol (2), Umm Shaif (3) et ABK (4) étudiés par FT-ICR-MS avec ionisation de type APPI+. Les lignes bleue et rouge correspondent respectivement à la limite de planéité pour les molécules non aromatiques et aromatiques

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

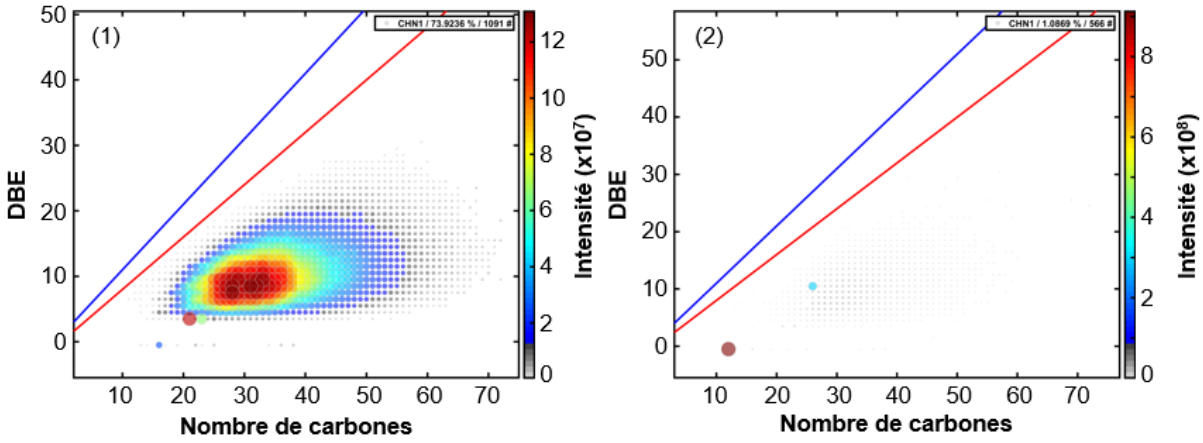


Annexe 35 : Diagramme « Double-bond equivalent » de la famille CHN_1 pour les bruts Camelia (1), Girassol (2), Umm Shaif (3) et ABK (4) étudiés par FT-ICR-MS avec ionisation de type APPI+. Les lignes bleue et rouge correspondent respectivement à la limite de planéité pour les molécules non aromatiques et aromatiques

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

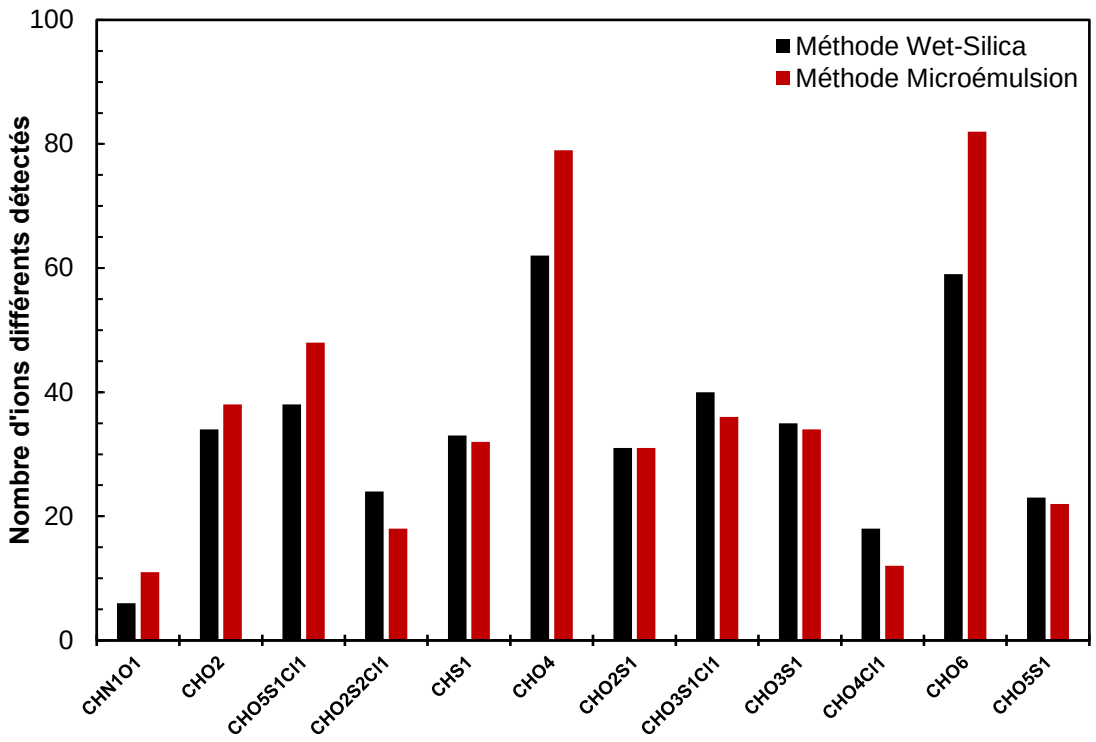


Annexe 36 : Diagramme « Double-bond equivalent » de la famille CHO_1 pour les bruts Camelia (1), Girassol (2), Umm Shaif (3) et ABK (4) étudiés par FT-ICR-MS avec ionisation de type APPI+. Les lignes bleue et rouge correspondent respectivement à la limite de planéité pour les molécules non aromatiques et aromatiques



Annexe 37 : Diagramme « Double-bond equivalent » de la famille CHN_1 pour les bruts CM avant extraction (1) et CM après extraction sans ajout de base (2) étudiés par FT-ICR-MS avec ionisation de type ESI+. Les lignes bleue et rouge correspondent respectivement à la limite de planéité pour les molécules non aromatiques et aromatiques

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



Annexe 38 : Nombres d'espèces différentes détectées pour chaque familles chimiques du matériel interfacial de l'huile pétrolière DL extraites suivant la méthode Wet-Silica et Microémulsion

Système de tensioactifs	Brut	Ln(S*)	PIT (°C)	$EACN_S$	dPIT/dx (°C)	dSPI/dx ($g.L^{-1}$)	Meq ($g.mol^{-1}$)
1wt% $nC_{16-18}PO_4SO_4Na$ + 0,5wt% $iC_{13}EO_{13}$	CM	4,50	66,7	10,7	198	294	640
		4,59	60,5	10,7	198	294	640
		4,70	52,8	10,7	198	294	640
		4,79	49,6	10,7	198	294	640
		4,87	44,1	10,7	198	294	640
	GR	4,09	79,1	8	198	294	640
		4,38	61,4	8	198	294	640
		4,61	49,1	8	198	294	640
		4,79	38,7	8	198	294	640
		4,87	34,9	8	198	294	640
		4,94	31,8	8	198	294	640
	UM	4,09	74,2	7,8	198	294	640
		4,38	59,4	7,8	198	294	640
		4,61	48,8	7,8	198	294	640
		4,79	38,4	7,8	198	294	640
		4,94	29,8	7,8	198	294	640

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

	AK	4,09	67,5	7,1	198	294	640
		4,38	55,2	7,1	198	294	640
		4,61	44,2	7,1	198	294	640
		4,70	39	7,1	198	294	640
		4,79	34,7	7,1	198	294	640
		4,87	30,5	7,1	198	294	640
	AS	4,38	68,2	8,6	198	294	640
		4,61	57,2	8,6	198	294	640
		4,79	46,1	8,6	198	294	640
		4,87	41,2	8,6	198	294	640
		4,94	36,5	8,6	198	294	640
1wt% $nC_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ + 0,5wt% $iC_{13}EO_{13}$	GR	4,50	72,8	8,1	249	295	544
		4,70	57	8,1	249	295	544
		4,87	42,7	8,1	249	295	544
		4,94	37,9	8,1	249	295	544
	UM	4,50	65	7,9	249	295	544
		4,61	57,9	7,9	249	295	544
		4,70	52,3	7,9	249	295	544
		4,79	45,5	7,9	249	295	544
		4,87	39,6	7,9	249	295	544
	AK	4,38	67,8	7,2	249	295	544
		4,50	55,2	7,2	249	295	544
		4,61	50,9	7,2	249	295	544
		4,70	44,1	7,2	249	295	544
		4,79	37,9	7,2	249	295	544
1wt% $iC_3C_7PO_4SO_4Na$ + 0,5wt% $iC_{13}EO_{13}$	GR	4,87	56,5	8	268	255	560
		4,94	41,4	8	268	255	560
		5,01	32,6	8	268	255	560
	UM	4,94	42,2	7,9	268	255	560
		4,98	37,1	7,9	268	255	560
		5,01	34,4	7,9	268	255	560
	AK	4,87	41	7,2	268	255	560
		4,94	34,9	7,2	268	255	560
		4,98	31,7	7,2	268	255	560
		5,01	28,7	7,2	268	255	560
0,88wt% $nC_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 0,62wt% $iC_{13}EO_{13}$	GR	4,50	62,5	7,8	195	356	654
		4,61	57,3	7,8	195	356	654
		4,70	52,8	7,8	195	356	654
		4,79	48,1	7,8	195	356	654
		4,87	44,2	7,8	195	356	654
	UM	4,38	65,8	7,7	195	356	654
		4,50	61,1	7,7	195	356	654
		4,61	57,3	7,7	195	356	654
		4,70	52,5	7,7	195	356	654
		4,79	47,7	7,7	195	356	654
	AK	4,38	60,8	7,1	195	356	654
		4,50	57,2	7,1	195	356	654

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

		4,61	53,1	7,1	195	356	654
		4,70	48,6	7,1	195	356	654
		4,79	44,5	7,1	195	356	654
0,49wt% $nC_{16-18}PO_2SO_4Na$ + 1,01wt% $iC_{17}EO_{12}$	GR	4,50	58,2	7,5	190	345	646
		4,61	53,8	7,5	190	345	646
		4,70	49,6	7,5	190	345	646
		4,79	45,2	7,5	190	345	646
		4,87	41,3	7,5	190	345	646
	UM	4,38	62,6	7,4	190	345	646
		4,50	60,2	7,4	190	345	646
		4,61	55,3	7,4	190	345	646
		4,70	50,2	7,4	190	345	646
		4,79	45,5	7,4	190	345	646
	AK	4,38	57,1	6,8	190	345	646
		4,50	53,6	6,8	190	345	646
		4,61	49,3	6,8	190	345	646
		4,70	45,3	6,8	190	345	646
		4,79	41,3	6,8	190	345	646
0,52wt% $nC_{16-18}PO_7EO_{25}OCH_2COONa$ + 0,12wt% SDS + 0,86wt% $iC_{13}EO_{13}$	GR	5,19	69,4	7,3	296	927	826
		5,08	75,7	7,3	296	927	826
		5,14	72,4	7,3	296	927	826
		5,25	66	7,3	296	927	826
		5,30	63,6	7,3	296	927	826
		5,35	61,1	7,3	296	927	826
		5,39	57,8	7,3	296	927	826
		5,44	55,3	7,3	296	927	826
	UM	5,25	59,8	7,3	296	927	826
		5,30	58,1	7,3	296	927	826
		5,35	56,1	7,3	296	927	826
		5,39	54,3	7,3	296	927	826
		5,44	52,4	7,3	296	927	826
	AK	5,25	53,7	6,7	296	927	826
		5,30	52,4	6,7	296	927	826
		5,35	51,4	6,7	296	927	826
		5,39	49,6	6,7	296	927	826
		5,44	48,2	6,7	296	927	826

Annexe 39 : Conditions des systèmes SOW pétroliers utilisés pour construire l'équation de prédiction

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Système de tensioactifs	Brut	Ln(S*)	PIT (°C)	$EACN_S$	dPIT/dx (°C)	dSPI/dx ($g.L^{-1}$)	Meq ($g.mol^{-1}$)
1wt% $C_{17:1}COONa$ + 0,5wt% $iC_{13}EO_{13}$	GR	4.50	65.4	8.2	239	281	382
		4.61	57.2	8.2	239	281	382
		4.70	50.7	8.2	239	281	382
		4.79	44.6	8.2	239	281	382
		4.87	40.3	8.2	239	281	382
		4.94	35.3	8.2	239	281	382
		5.01	31.3	8.2	239	281	382
	UM	4.70	71.8	8	239	281	382
		4.87	58.9	8	239	281	382
		5.01	47.4	8	239	281	382
		5.08	42.5	8	239	281	382
		4.94	54.7	8	239	281	382
	AK	4.50	72.2	7.3	239	281	382
		4.70	56	7.3	239	281	382
		4.87	45.5	7.3	239	281	382
		4.96	39.9	7.3	239	281	382
1wt% CEPSA P900 + 0,5wt% $iC_{13}EO_{13}$	GR	2.20	72.1	8	222	86.3	568
		2.30	57.6	8	222	86.3	568
		2.40	47.3	8	222	86.3	568
		2.48	39.3	8	222	86.3	568
1wt% $nC_{16-18}EO_5OCH_2COONa$ + 0,5wt% $iC_{13}EO_{13}$	GR	5.14	70.7	8	358	771	613
		5.19	68.4	8	358	771	613
		5.25	66.4	8	358	771	613
		5.30	64.2	8	358	771	613
	UM	5.14	79.2	7.9	358	771	613
		5.19	76	7.9	358	771	613
		5.25	72.1	7.9	358	771	613
		5.30	68	7.9	358	771	613
0,30wt% SDS + 1,20wt% $C_{12}E_7$	GR	4.91	44.1	7.2	194	380	433
		4.94	41.6	7.2	194	380	433
		4.98	39.5	7.2	194	380	433
		5.01	37.5	7.2	194	380	433

Annexe 40 : Conditions des systèmes SOW pétroliers utilisés pour vérifier l'équation de prédiction

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Publications

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Journal of Colloid and Interface Science 557 (2019) 746–756

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

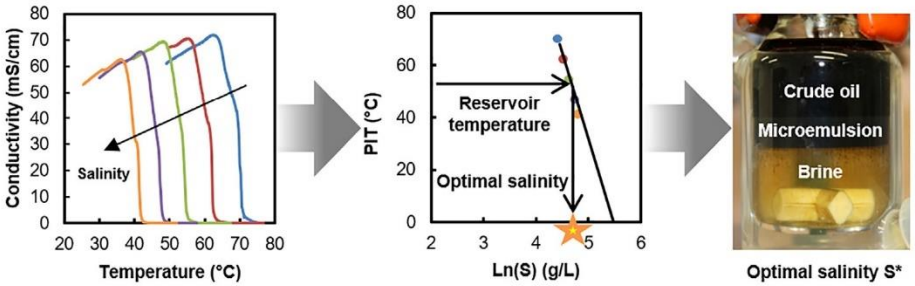
journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcis

Using the dynamic Phase Inversion Temperature (PIT) as a fast and effective method to track optimum formulation for Enhanced Oil Recovery

Guillaume Lemahieu [a], Jesus F. Ontiveros [a], Valérie Molinier [b], Jean-Marie Aubry [a,*]

[a] Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181– UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France
[b] Total Exploration Production, Pôle d'Etudes et de Recherche de Lacq, B.P. 47, 64170 Lacq, France

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 11 June 2019
Revised 30 August 2019
Accepted 15 September 2019
Available online 16 September 2019

Keywords:
Phase Inversion Temperature
Winsor III microemulsion
Crude oil
Fast screening
Salinity

ABSTRACT

Hypothesis: The attainment of ultralow interfacial tensions between crude oil and injected aqueous surfactant mixtures is a prerequisite for an effective chemical Enhanced Oil Recovery (EOR). The dynamic Phase Inversion Temperature (PIT) of SOW emulsified systems is very close to the "optimum temperature" currently identified with equilibrated SOW systems. Therefore, the PIT could be a tool to track the "optimum formulation" and determine EACN of crude oils. Additionally, the PIT-slope method could be used to characterize EOR surfactants.

Experiments: The PIT of 3% $C_{10}E_4$/crude oils/water emulsions are compared to the PIT for *n*-alkanes in order to estimate crude oils EACN. The "PIT-slope" method is applied to different non-ionic and ionic extended EOR surfactants to assess their amphiphilicity. The conductivity profiles of different EOR surfactants/crude oil/$NaCl_{(aq)}$ emulsions at $f_w = 0.5$ are determined at different salinities.

Findings: Considering the PIT shifts and shapes, it is possible to infer relevant information on the crude oil such as precise EACN and relationships between optimum salinity and temperature. The "PIT-Slope method" allows ranking EOR surfactants according to their amphiphilicity. Mixing both results allows a faster determination of key parameters used in EOR compared to studies with equilibrated system.

© 2019 Published by Elsevier Inc.

1. Introduction

It is commonly agreed that only one third of the crude oil trapped inside the reservoirs is extracted after primary and secondary recoveries. Among the Enhanced Oil Recovery (EOR) techniques, surfactant polymer (SP) and alkali surfactant polymer

* Corresponding author.
E-mail address: jean-marie.aubry@univ-lille.fr (J.-M. Aubry).

https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.050
0021-9797/© 2019 Published by Elsevier Inc.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

(ASP) flooding have proved their effectiveness in decreasing residual oil saturation. The addition of appropriate surfactants to polymer flooding drastically reduces the interfacial tension between crude oil and water, which allows oil mobilization and flow. The choice of the surfactant system is essential to decrease the interfacial tension enough to get an effective recovery [1–3]. In particular, the affinity of the surfactants for crude oil is crucial. To select the best surfactant systems for a given crude oil, some parameters related to the crude oil nature such as the Equivalent Alkane Carbon Number (EACN) have been introduced. To adjust the affinity of the surfactants to the crude oil, the salinity of the water flooding can be turned to maximize high solubilization of brine and oil [4]. The most effective approach consists in the obtainment of ultralow interfacial tension occurring within the Winsor III three-phase microemulsion systems (WIII) [5].

In practice, the best surfactant system is determined by salinity scans at the reservoir temperature. The optimum formulation - corresponding to the minimum of interfacial tension - is identified visually as the salinity for which a balanced WIII system is obtained, with the middle-phase microemulsion solubilizing equal volumes of oil and water. Salinity scans are observed at equilibrium and require in some cases a long time to unambiguously identify the phase behavior of crude oil-based systems, which is a restricting factor to a fast determination of the appropriate surfactant system. Also, not all surfactant systems lead to three-phase microemulsion systems but rather form gels or viscous phases over the salinity gradient, which is highly undesirable.

The study presented here shows that a fast determination of the optimum formulation in petroleum system can be achieved by dynamic phase inversion temperature (PIT) of emulsions. By analyzing the PIT curve obtained, it is possible to predict the formation of WIII systems or not at equilibrium, and also to carry out rapid screening of pre-selected EOR surfactant formulations before carrying out salinity scans at equilibrium. The dynamic phase inversion allows also classifying EOR surfactants to guide formulators in their search for the most appropriate surfactant system.

1.1. Crude oil microemulsions related to Chemical EOR

Chemical EOR techniques are based on the injection of low interfacial tension fluids in order to reduce the capillary forces which trap crude oil inside the reservoir pores. The oil/water interfacial tension must be depressed to ultralow values (10^{-3} mN/m and lower) to significantly enhance the microscopic displacement efficiency, as expressed by the Young-Laplace equation (1) [6].

$$\Delta P = 2\gamma\left(\frac{1}{R_2}-\frac{1}{R_1}\right)\cos(\theta) \tag{1}$$

where ΔP, γ, θ, r_1 and r_2 are the pressure difference, the interfacial tension, the contact angle between the crude oil and the solid surface and the curvature radii respectively.

The ultralow interfacial tension value is obtained by addition of surfactant molecules to the water flooding [7]. These surfactants modify the phase behavior of crude oil/water system, and under specific conditions, can lead to the formation of three-phase microemulsion systems (Winsor III) in which the oil/water interfacial tension reaches the required ultralow values [8–10]. Such systems can be obtained by balancing the surfactant affinity for the aqueous and oil phases to suit the crude oil under study. This can be achieved by tuning the temperature and the salinity, among other variables.

In the EOR field, temperature is a fixed parameter because it equals the reservoir temperature. In order to reach the optimized WIII microemulsion system, the salinity of the aqueous phase remains the adjustable parameter for a given surfactant system. In that way, the minimum of interfacial tension, called optimum formulation, is determined by mono-dimensional salinity scans carried out at equilibrium and at the reservoir temperature. This optimum formulation is determined at the salinity for which the WIII microemulsion incorporates equal amounts of water and oil.

From this equilibrated salinity scan, it is possible to determine the optimum salinity S^* but also the efficiency of the surfactant system, which is evidenced by the microemulsion volume related to the volume of surfactant used. To express this efficiency, the solubilization ratio σ^*, expressed in cm^3/cm^3 (cc/cc), is often used [5,11].

$$\sigma^* = \frac{V_{OorW/\mu}}{V_S} = \frac{Volume\ of\ water\ or\ oil\ in\ the\ microemulsion\ at\ optimum}{Volume\ of\ surfactant\ in\ the\ system} \tag{2}$$

From the solubilization ratio, it is also possible to infer the minimum interfacial tension at the optimum formulation by considering the model proposed by Huh [12]. In this model, the middle-phase microemulsion is described as alternating layers of oil and water separated by a surfactant film. This description is basically in line with the bicontinuous structure of WIII microemulsions and the zero curvature of the surfactant film at optimum. From this simplified description, Huh derived the equations that rule the equilibrium, governed by van der Waal's attraction, electrostatic repulsion and entropy decrease. In that way, the thickness of the layers, directly related to the solubilization ratio at optimum σ^*, can be calculated. The minimum interfacial tension is derived by calculating the energy required to divide in two a volume of microemulsion phase, thus creating two new microemulsion/excess phase interfaces. The Huh equation is displayed below [12]:

$$\frac{\sigma^{*2}.\gamma^*}{\cos\left(\frac{\pi.\Phi}{2}\right)} = \frac{A}{96\pi\tau^2} \quad \text{with } A = A_{ii} + A_{jj} - 2A_{ij} \tag{3}$$

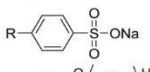
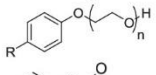
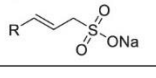
where σ^* is the solubilization ratio, γ^* is the minimum of interfacial tension (mN/m), Φ the volume fraction of oil or water, A_{ij} the Hamaker constant between phases i (oil) and j (water), and τ the apparent thickness of the surfactant layer at the interface, which is close to the length of the surfactant molecule.

To simplify this equation, the parameter a_H has been introduced and depends on the surfactant type [7]. With an equal volume fraction of oil and water ($\Phi = 0.5$), the classical Huh equation is obtained as displayed below:

$$\gamma^* = a_H \frac{\cos\left(\frac{\pi}{4}\right)}{\sigma^{*2}} \quad \text{with } a_H = \frac{A}{96\pi\tau^2} \tag{4}$$

The parameter a_H has been already characterized in the literature for a wide range of trade surfactants (Table 1). According to the Huh equation, a minimal solubilization ratio of 15 cc/cc is needed to reach the interfacial tension value of 10^{-3}mN/m required for EOR applications.

Table 1
a_H values for three types of standard EOR surfactants.

Surfactant type	Chemical structures	a_H (mN/m)	References
Sulfonated alkyl benzenes		0.48 ± 0.05	Verkruyse and Salter [13]
Ethoxylated alkyl phenols		0.34 ± 0.06	Graciaa *et al.* [14]
Sulfonated alkanes and α-olefins		0.40 ± 0.15	Barakat *et al.* [15]

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Publications
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

By approximating a_H to a mean value of ~0.42 for all surfactants, the Huh equation can be simplified as follows:

$$\gamma^* = \frac{0.3}{\sigma^{*2}} \tag{5}$$

This simplified expression is often used in practice. The interfacial tension has been shown later to correlate well with kT/d^2, with d the characteristic length in the microemulsion [16]. In the same way, a parameter based on the Huh equation named "Perfind" has been introduced by Salager *et al.* to evaluate the influence of formulation variables on the solubilization efficiency [17].

Another way to predict the interfacial tension is to use the Net Average Curvature (NAC) model introduced by Acosta *et al* [18] (Eqs. (6) and (7)), which has been coupled with the HLD equation proposed by Salager et al. [19] (Eqs. (8) and (9)).

$$H_n = \left|\frac{1}{R_O}\right| - \left|\frac{1}{R_W}\right| = -\frac{HLD}{L} \tag{6}$$

$$H_a = \frac{1}{2}\left(\left|\frac{1}{R_O}\right| + \left|\frac{1}{R_W}\right|\right) \geq \frac{1}{\xi} \text{ with } \xi = \frac{6.\varphi_O\varphi_W V_M}{A_s} \tag{7}$$

where H_n and H_a are the so-called Net and Average curvatures respectively, R_O and R_W are the radii of coexisting hypothetical spherical droplets of oil and water, L is a length scaling parameter proportional to the tail length of the surfactant, ξ is the "characteristic length" of the microemulsion defined by De Gennes and Taupin [20], φ_O and φ_W are the volume fraction of oil and water respectively, V_M the volume of the middle-phase microemulsion, and A_S the surfactant interfacial area.

$$HLD = \sigma + \ln(S) - k.EACN + t.\Delta T + f(A) \tag{8}$$

with σ, k, and t the parameters depending on the surfactant, S the salinity of the aqueous phase (wt%), EACN the equivalent alkane carbon number of the considered oil, ΔT the temperature difference (°C), A the alcohol concentration (wt%) and the function f(A) depends on the alcohol type. Another way to express the HLD equation is to introduce the concept of characteristic curvature (*Cc*) which redefines the original σ parameter as mentioned below by Eq. (9). The value of *Cc* reflects the tendency of the surfactant to form micelles (negative values of *Cc*) or reverse micelles (positive values of *Cc*) in the presence of a reference oil [21]. Note that the term "curvature" is misleading because *Cc* and σ are dimensionless numbers whereas a curvature must be inversely homogeneous to a length.

$$HLD = Cc + \ln(S) - k.EACN + t.\Delta T + f(A) \tag{9}$$

The HLD equation allows a prediction of the optimum salinity as a function of the different parameters of the Surfactant/Oil/Water system used, such as the EACN, the temperature and the surfactant nature, but it does not allow to predict the amount of oil and water dissolved in the microemulsion phase.

The NAC model assumes that any microemulsion can be represented by coexisting hypothetical spherical droplets of oil and water, with the reciprocal of oil and water droplets as the curvature of microemulsion (Eqs. (6) and (7)). Characterizing H_n and H_a allows predicting the global phase composition as well as evaluating phase behavior, solubilization ability and IFT at optimum induced by surfactants [22–25].

1.2. Phase inversion temperature (PIT)

The phase inversion is defined as the transition of an oil-in-water (O/W) to a water-in-oil (W/O) emulsion (and vice versa) resulting from the change of the surfactant affinity from water to oil (and vice versa). This affinity change is induced by the variation of a formulation parameter, which is most of the time the temperature. Temperature has different influences on the phase behavior of surfactants depending whether they are ionic or non-ionic. For ionic surfactants, increasing temperature allows increasing the hydrophilicity of the surfactant by a more efficient ion pair's dissociation with thermal energy. This is the reverse effect for ethoxylated and propoxylated non-ionic surfactants: increasing temperature leads to the cleavage of hydrogen bonds between water and the polar head of the surfactant, which makes the surfactant less hydrophilic. The PIT is defined as the temperature at which a surfactant/oil/water system (SOW) reverses from (O/W) to a (W/O) emulsion and vice versa [26]. The PIT is unique for a non-ionic surfactant in a SOW system and it was found that these surfactants exhibit at the PIT the highest solubilization of oil and water, which is characteristic of the optimum formulation [27]. In other words, the SOW system exhibits a Winsor III system at the PIT if the interfacial tension is sufficiently decreased. Under stirring, such a system gives a very unstable emulsion which quickly separates into three phases as soon as the agitation is stopped. The PIT value is also a descriptor of the surfactant taken in its environment, since it results from the crossed influences of the oil and the aqueous phases [10]. Actually, the more hydrophilic the interfacial film is, the higher the PIT is.

1.3. PIT evaluation methods

The PIT is readily detectable by conductivity measurements. For non-ionic surfactants, at low temperature, the stirred SOW system forms an O/W emulsion. Increasing the temperature leads to a decrease of the droplet size due to a decrease of the O/W interfacial tension. At the PIT, the SOW system reverses itself by giving a complex mixture of microemulsion with oil and water, which is less conductive than the previous O/W emulsion. It induces a fall in conductivity at this temperature. After the PIT, the SOW system shows a conductivity close to zero because a W/O emulsion is obtained. The PIT is then defined as the temperature at which the fall in conductivity occurs (Fig. 1). The experiment may be conducted on pre-equilibrated samples at various temperatures, but it can also be performed in a dynamic way by applying a constant rate of temperature increase or decrease to a continuously stirred SOW system. This last method shows an important gain in time compared to the equilibrium temperature scan, a pretty good signal visualization and a margin of error close to zero with the equilibrium procedure [28].

The PIT can also be detected by viscosity measurements because the optimum formulation reached at the PIT exhibits a minimum of viscosity [29,30]. This minimum is linked to the ultra-low interfacial tension that allows elongating the droplets along the stream lines with almost no expense of energy [31]. On both sides of the "optimum formulation", close to the three phase area, the emulsion presents a minimum droplet size that produces 2 local maximum values of viscosity [32]. After the PIT, the W/O emulsion obtained shows a viscosity decrease with temperature due to the growth of droplet sizes up to a limit viscosity value (Fig. 1). A drawback of the viscosity monitoring method is that the data can be only recorded during an increasing ramp of temperature because of the rapid phase separation of the W/O emulsion at high temperature inside the cone-plate rheometer. During conductivity measurements, the sample is continuously stirred and it is possible to record data in back and forth modes around the inversion, which provides a better precision for PIT determination.

2. Materials and methods

The following study was performed using four crude oils (A, B, C, D) and one gas condensate (E) provided by TOTAL SA.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

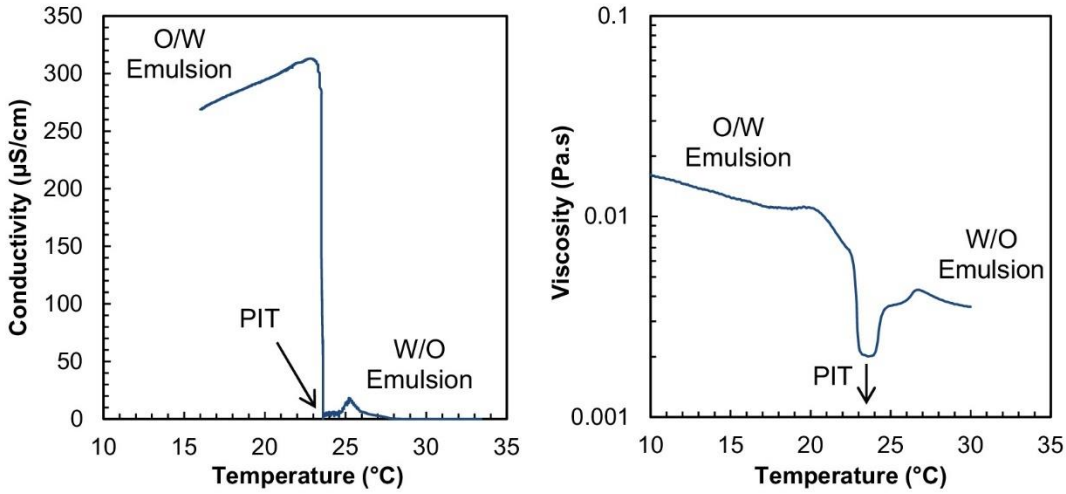


Fig. 1. Dynamic phase inversion of $C_{10}E_4$/*n*-Octane/10^{-2} M $NaCl_{(aq)}$ monitored by conductivity (left) or viscosity (Right).

The different characteristics of these petroleum oils such as Total Acid Number (TAN), Total Base Number (TBN), ASCI index, viscosity and density at 25 °C, API degree and SARA fractions are listed in Table 2. TAN and TBN of crude oils were determined using respectively the standard method ASTM D664 [33] and ASTM D2896 [34], and ASCI index was carried out according to a specific method developed by TOTAL [35]. API degree was calculated from density extrapolated at 15 °C and SARA fractions were determined by TLC-FID.

The EOR surfactants used in this study were developed and provided by BASF. These surfactants have various structure types among carboxymethylated and sulfated alkoxy alcohols for ionic surfactants and ethoxylated alcohols (C_iEO_j) for non-ionic surfactants. Hydrophobic tails may be linear or branched chains having between 10 and 18 carbons. The Tween 85 used was purchased from Sigma. The $C_{10}E_4$ surfactant used for the characterization of EOR surfactants and EACN determination was synthesized in the lab and distilled to obtain an ultra-pure sample (>99%) [36]. *n*-Octane (>98%) was purchased from Sigma Aldrich. The reference system used for the PIT-Slope method was prepared by addition of 3 wt% pure $C_{10}E_4$ to a mixture of 10^{-2}M $NaCl_{aq}$/*n*-Octane at a mass fraction of water equal to 0.5. The other *n*-alkanes used for crude oil EACN calibration or for comparative studies to petroleum oils were purchased from different suppliers (Sigma Aldrich, Alfa Aesar) with a high degree of purity (>99%).

All dynamic PIT experiments (viscosity and conductivity) were performed with an increasing and decreasing temperature rate of 1 °C/min. For conductivity experiments, data were recorded using a CDM210 conductivity meter from MeterLab® with a coupled conductivity-temperature electrode CDC641T from Radiometer Analytical® after one increasing and decreasing temperature cycle to homogenise the sample. The results were processed thanks to Labview software. In these experiments, the stirring rate of the sample was fixed at 700 rpm. For PIT determination in petroleum systems, the same system was employed and each sample was prepared in order to have a water/oil volume ratio (WOR) equal to 1. Each sample had a volume between 10 and 20 mL to get representative measurements. For viscosity measurements, 2 mL sample was placed in the cap of a cone-plate gap (6 cm, 2°) of a Kinexus rheometer from Malvern at a constant shear rate of 500 s^{-1}, as detailed elsewhere [29].

3. Results and discussion

3.1. Crude oil EACN determination by PIT measurements

In EOR applications, a suitable description of the apparent hydrophobicity of the crude oil is needed in order to adapt the aqueous phase formulation injected (surfactant system and salinity) with the view to get a WIII microemulsion. In that way, the EACN concept appears attractive and is easy to use in correlations. The EACN is defined as the number of carbons of the linear alkane which presents a minimum of interfacial tension (optimum formulation) under the same conditions as the original oil in a given SOW system. Its use in the petroleum field is all the more important that it was first developed for mimicking crude oils by *n*-alkane mixtures [37].

EACNs can be determined from correlation with fish diagrams of *n*-alkanes [36] or from equilibrated formulation scans, which are both at equilibrium and time-consuming. Recently, EACN of crude oils have been predicted using machine learning models

Table 2
Specific data of crude oils used.

Crude oil	A	B	C	D	E
TAN (mg KOH/g)	2.0	0.5	0.3	0.1	0.3
TBN (mg eq KOH/g)	2.5	1.7	0.7	0.6	0.3
ASCI index	17	17	13	19	n/a
Viscosity at 25 °C (mPa s)	82.54	15.31	7.43	7.85	3.37
Density (25 °C)	0.9091	0.8645	0.8550	0.8564	0.8085
API degree	23	31	33	32	42
Saturates (wt%)	42.4	59.7	47.0	47.1	82.5
Aromatics (wt%)	42.5	28.5	44.6	49.0	17.1
Resins (wt%)	11.4	9.1	2.6	3.0	0.4
Asphaltenes (wt%)	3.7	2.7	5.8	0.9	0.0

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Publications
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

[38]. Our work highlights a new method to determine crude oil EACN thanks to PIT measurements. Indeed, in an SOW system with a defined surfactant, the PIT measured with *n*-alkanes are linearly correlated with their ACN (Alkane Carbon Number). Fig. 2 shows the data obtained with $C_{10}E_4$/*n*-alkane/10^{-2} M $NaCl_{aq}$ systems. The PIT measurements can be achieved either by conductivity or by viscosity.

Considering the results obtained, it is possible to determine a crude oil EACN by measuring the PIT of the $C_{10}E_4$/Crude oil/10^{-2} M $NaCl_{aq}$ system (Figs. 3 and 4). The EACN of a crude oil is estimated by correlation with the ACN of *n*-alkanes. The curves obtained for some crude oils (A and B) present irregular shapes of conductivity compared to *n*-alkane curves. Nevertheless, the EACN values obtained are in the same range as those displayed in literature (see Table 3) [37]. It is also important to be aware that the EACN depends on the surfactant used for its determination. Ideally, to be representative, the EACN should be determined with the same system of surfactants as the one used in the aqueous solution injected [39]. As mentioned also below, the viscosity and conductivity measurements present some discrepancies for crude oils D and E due to the lower precision of the viscosity PIT experiment (large area of minimum viscosity) compared to the conductivity one (PIT is the temperature at the conductivity fall).

3.2. Assessment of the amphiphilicity of EOR surfactants by the PIT-Slope method

As mentioned before, the PIT can be precisely determined and expresses the amphiphilicity of the surfactant in its environment, including the contributions of oil hydrophobicity and water salinity. However, the PIT cannot be determined directly for SOW systems based solely on ionic surfactants, which are more hydrophilic than non-ionics. To characterize all surfactant types, it is better to measure the PIT variation induced by adding increasing amounts of the surfactant under study to a well-defined SOW reference system. The reference system used is $C_{10}E_4$/*n*-Octane/10^{-2}M $NaCl_{aq}$ because it shows a reproducible PIT close to room temperature (23.9 °C) [28]. This SOW system allowed an accurate characterization of numerous surfactants according to the so-called PIT-Slope method [40,41]. Fig. 5 shows the conductivity profiles as a function of temperature for different added concentrations of two ill-defined surfactants to the $C_{10}E_4$ reference

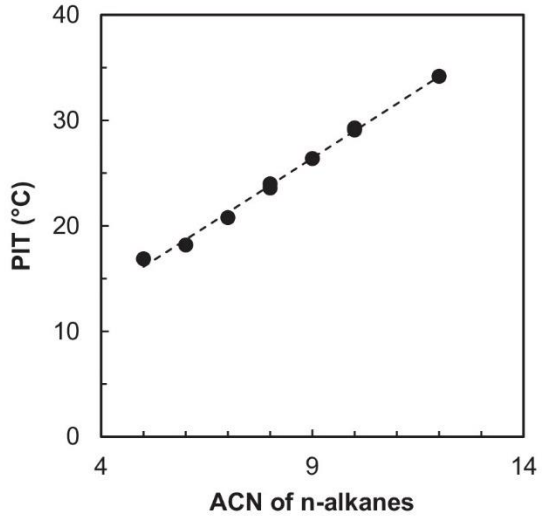


Fig. 2. Linear correlation between the PIT and the ACN of *n*-alkanes determined by conductivity and by viscosity measurements on $C_{10}E_4$/*n*-alkane/10^{-2} M $NaCl_{aq}$ systems, water weight fraction = 0.5.

surfactant: the non-ionic Tween 85 and a propoxylated sulfated alcohol surfactant *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ from BASF (Table 4), which belongs to the extended-surfactants class already described in the literature [42]. Tween 85 produces a diminution of the PIT whereas the anionic surfactant increases the PIT. The increase of hydrophilicity due to the addition of the anionic surfactant is high and no more temperature-induced phase inversion is observed for concentrations over 0.380 wt%.

To clearly identify the amphiphilicity of the surfactant under study, the variation of the PIT must be represented as a function of its molar fraction compared to the $C_{10}E_4$ reference surfactant as detailed below. Even if the added surfactants are complex mixtures, a mean molecular weight is taken to convert weight concentrations into molar concentrations.

$$Molar\ fraction\ x = \frac{Moles\ of\ added\ surfactant}{Moles\ of\ C_{10}E_4 + Moles\ of\ added\ surfactant} \quad (10)$$

From the conductivity-temperature profiles, the relative amphiphilicity of the surfactant compared to $C_{10}E_4$ can be readily determined. If the slope of the PIT variation as a function of the molar fraction of the added surfactant is positive (dPIT/dx > 0), the surfactant added is more hydrophilic than $C_{10}E_4$. If this slope is negative (dPIT/dx < 0), the surfactant added is more hydrophobic than $C_{10}E_4$. The higher the PIT-Slope value is, the more hydrophilic the surfactant is.

Fig. 6 shows the evolution of the PIT at different molar fractions of *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ surfactant. The experiment was repeated twice in order to demonstrate the reproducibility of this method. This evolution is clearly not linear for ionic surfactants [41], but in order to give a value of amphiphilicity to the surfactant, a linear correlation is assumed. The PIT-Slope value of a surfactant appears to be reproducible and specific to its amphiphilicity, even for ill-defined technical grade EOR surfactants that are complex mixtures (Fig. 6 and Table 5). The margin of error obtained of 3.2% indicates that the method used can provide a clear hydrophilicity description of EOR surfactants.

These different PIT-Slope values of EOR surfactants can be compared to the ones of well-defined surfactants already determined similarly in the previous years [40,41], with a view to classify them according to their amphiphilicity in a more refined manner than Griffin HLB [43] (Fig. 7).

Additionally, for non-ionic surfactants, this method can be used to determine the values of the characteristic parameters of the surfactant (β or *Cc*) in the HLD equation as showed by Zarate *et al.* [44] with Tween 80, Tween 20 and Span 20 from our PIT vs concentration data. Ontiveros *et al* [45] proposed the following equation to correlate directly the PIT-slope and some parameters of the HLD with the PACN [46]:

$$\frac{dPIT}{dx_2} = \frac{\beta_{ref} - \beta_2}{c_{t1}} = \frac{Cc_{ref} - Cc}{c_{t1}} \quad \text{or} \quad \frac{dPIT}{dx_2} = \frac{PACN_{ref} - PACN_2}{c_{t1}/k} \quad (11)$$

The PACN is the preferred alkane carbon number, *i.e.* the oil that provides the optimum formulation at 25 °C without alcohol or salt. The PACN of the reference system is 8 (octane) and the value of β is 1.2. PIT-slope values allows to get a preliminary good and fast estimation of HLD data that are normally obtained after an equilibration process.

However in EOR applications, surfactant systems are most of the time a mixture of different surfactants in order to adjust more easily the aqueous formulation to the salinity of injection water. Actually, the PIT-Slope values of individual surfactants can provide a relevant value of the amphiphilicity of EOR surfactant mixtures. Indeed, it is possible to predict the global value of a mixture of surfactants knowing the PIT-Slope value of each surfactant involved

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

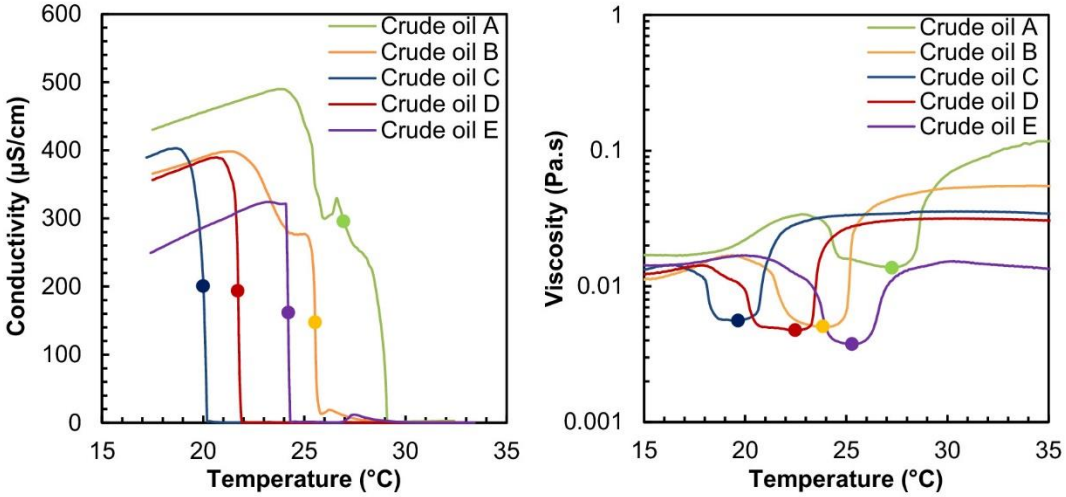


Fig. 3. Dynamic PIT measurements of crude oils A-E with $C_{10}E_4$ as surfactant by conductivity (Left) and viscosity (Right) on $C_{10}E_4$/crude oils/10^{-2} M $NaCl_{aq}$ systems. The PIT values determined are displayed with dots.

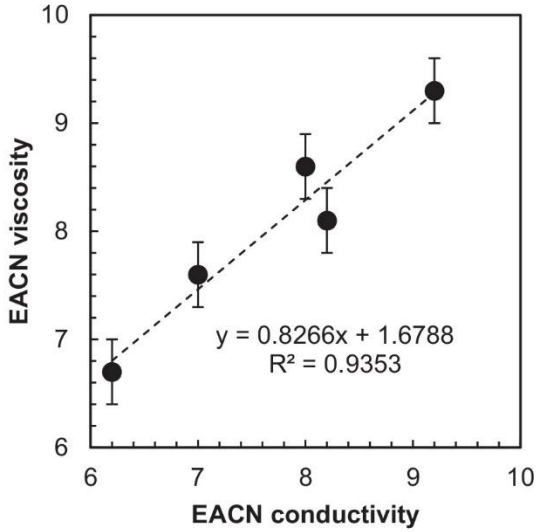


Fig. 4. EACN correlation for crude oils between conductivity and viscosity measurements.

Table 3
EACN values of crude oils determined by conductivity and viscosity.

Crude oil	EACN conductivity	EACN viscosity	Deviation (%)
A	9.2	9.3	1.1
B	8.2	8.1	1.1
C	6.2	6.7	7.5
D	7.0	7.6	7.9
E	8.0	8.6	7.0

according to a linear mixing rule (Fig. 8, Eq. (12), and Table 6). In the first place, this model may appear questionable according to the interaction between surfactants polar heads already discussed in the literature [47–49].

The PIT-Slope value of EOR surfactant mixtures is calculated from the individual PIT-slopes and the molar fractions x_i of the different surfactants in the blend:

$$\left(\frac{dPIT}{dx}\right)_{mixture} = \sum_{i=1}^{n}\left(x_i\left(\frac{dPIT}{dx}\right)_i\right) \quad (12)$$

The following table 6 and Fig. 9 show the results obtained for the experimental and predicted PIT-Slope values for various EOR surfactant mixtures.

As shown in Fig. 9, the linear model applied to the PIT-Slope leads to a pretty good correlation between experimental and predicted values. The most significant deviations to the model occur with one system carboxylates/C_iEO_j and two systems sulfates/2-BuOH. In this last case, the deviation is expected because 2-butanol is an amphiphilic solvent which partitions itself between the oil phase and the interfacial film. Therefore, only a part of the added butanol is localized at the interface and as the sulfate surfactant is more hydrophilic than butanol, the measured PIT-Slopes are higher than the predicted ones. Accordingly, the linear mixing rule based on molar fractions (Eq. (12)) appears to be relevant to predict the PIT-Slope values of mixture of technical grade ionic and non-ionic surfactants used in EOR applications. The PIT-slope method is also accurate whatever the type of surfactants used in EOR with a percentage of error of ±8.4% for non-ionic surfactants, ±9.0% for ionic ones and ±7.5% for ionic/non-ionic surfactant mixtures.

3.3. Tracking the optimum formulation by the PIT

The phase inversion of emulsion is closely related to the formation of a WIII microemulsion system at equilibrium as demonstrated by Shinoda *et al.* for non-ionic surfactants [27] and later by Salager *et al.* for ionic surfactants [50]. The PIT determination could thus be an effective and fast method for tracking the formation of WIII microemulsion with crude oils. Traditionally, the optimum formulation of a petroleum system is determined at equilibrium by varying the salinity at a constant temperature equal to the reservoir temperature. For tracking the optimum formulation with the PIT, the reverse experiment is performed. Instead of maintaining the temperature constant, the salinity is kept constant and the temperature is the variable parameter. The PIT is now considered as the theoretical reservoir temperature associated to the fixed optimum salinity of the system. The phase inversion experiments were carried out first with one particular crude oil (B) and different EOR surfactant systems previously characterized with the PIT-Slope method (Fig. 10 and Table 7). The results obtained show that the shape of the PIT signal is closely associated to the phase behavior of the petroleum system tested. For a "clean" profile of inversion, the petroleum system tested exhibits a WIII at the

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

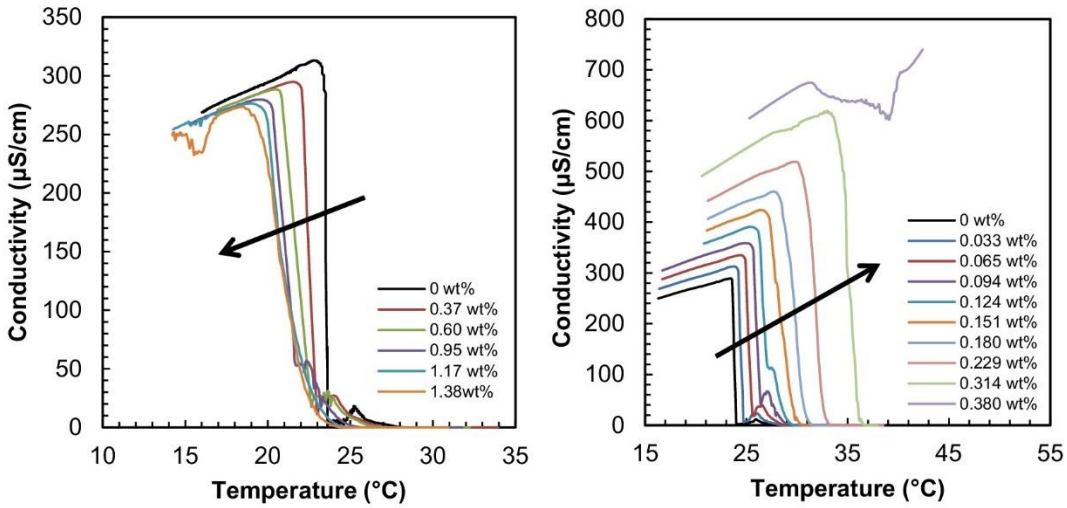
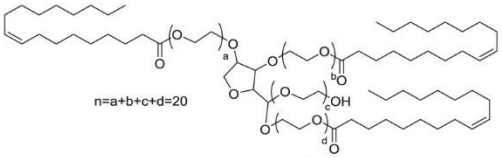
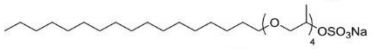
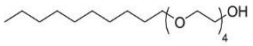


Fig. 5. (Left) Negative PIT variation due to addition of Tween 85 to the reference system (Right) Positive PIT variation due to addition of the propoxylated sulfated alcohol surfactant $nC_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ to the reference system.

Table 4
Chemical structure of the Tween 85, the $nC_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ and the $C_{10}E_4$ surfactants.

Trade name	Chemical structure
Tween 85	
Propoxylated sulfated alcohol (n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$)	
$C_{10}E_4$	

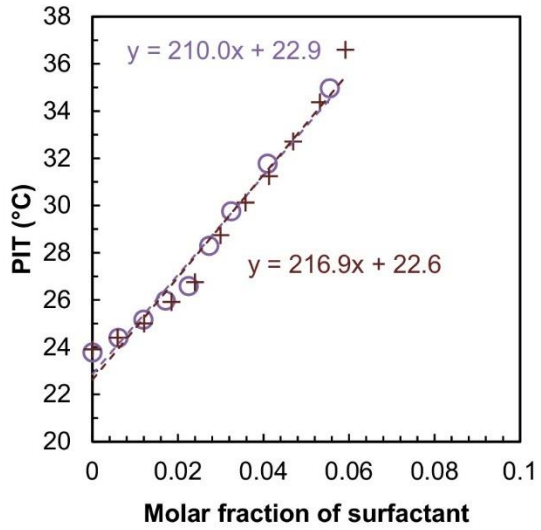
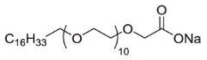
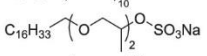
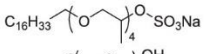
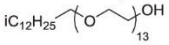
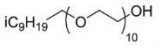
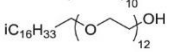


Fig. 6. Repeatability of the PIT-Slope determination for the n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ surfactant.

Table 5
PIT-Slope values of several technical grade EOR surfactants.

EOR surfactant	Structure	dPIT/dx (°C)
n-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_5OCH_2COONa$		503
n-$C_{16\text{-}18}EO_{10}OCH_2COONa$		493
n-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$		274
n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$		213
i-$C_{13}EO_{13}$		168
i-$C_{10}EO_{10}$		139
i-$C_{17}EO_{12}$		122

PIT. In the case of an incomplete or fluctuating inversion, the system does not provide a WIII at the PIT (systems E and F in Figs. 10 and 11). It is also important to have a concentration of the surfactant slightly higher than the minimal concentration needed to get the first WIII system at equilibrium. If the concentration is close to this critical value, the conductivity profile is similar to those observed for the formulations E and F as reported by Pizzino *et al.* [28]. Therefore, the shapes of the conductivity profiles can be considered as a relevant descriptor to infer the formation or not of a WIII with a given EOR surfactant/Crude oil/Water system at a given temperature.

Fig. 10 shows that the surfactant system has an important influence on the PIT shifts and shapes. Indeed, the PIT shift is correlated with the hydrophilicity of the surfactant system. The more hydrophilic the surfactant system is, the higher the PIT is and vice versa. It is therefore possible to correlate the PIT values obtained for a

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

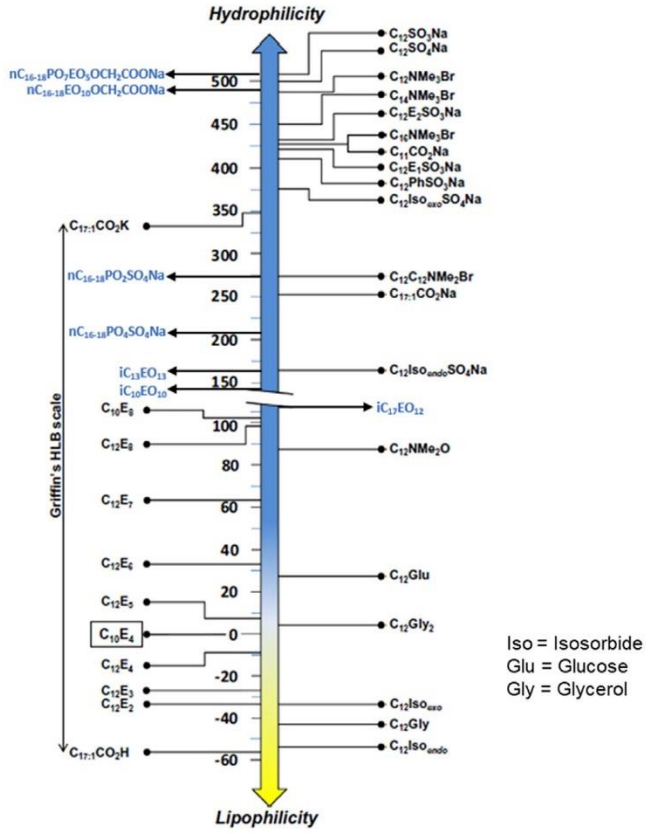


Fig. 7. PIT-Slope scale of well-defined (black) and EOR (blue) surfactants (E = EO = Ethoxylated groups). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

same crude oil with the PIT-Slope values of each surfactant systems used (Fig. 10, right). The results highlight also a possible limit

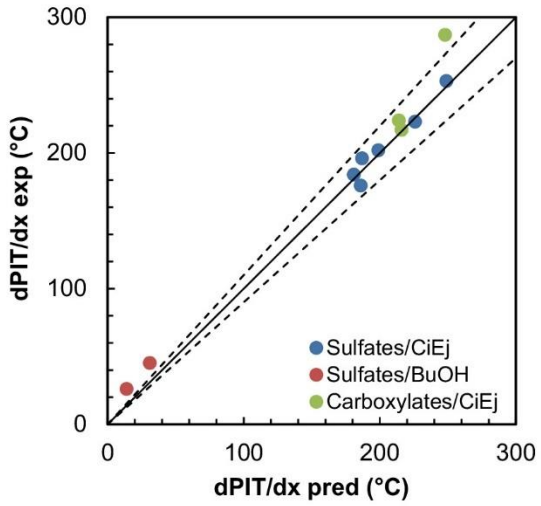


Fig. 9. Experimental vs predicted PIT-Slope values of surfactant mixtures with the 10% margin of error (dotted lines).

temperature below which the system cannot form a WIII microemulsion. The PIT-Slope method proves its efficiency not only to quantify the amphiphilicity of EOR surfactant systems, but also to estimate the dynamic PIT and the optimum formulation of petroleum systems using alkyl-propoxylated sodium sulfate/C_iE_j mixtures.

Even if the PIT can be an effective method to find the optimum formulation, in EOR applications the salinity remains the adjustable parameter to reach the WIII microemulsion system inside the reservoir. Fortunately, the PIT can be correlated with the salinity of the aqueous phase in a logarithmic scale for a defined surfactant and oil (Fig. 12) according to the HLD equation in case of ionic surfactants displayed below [10].

$$HLD = \sigma + \ln(S) - k.EACN + t.\Delta T + f(A) \quad (13)$$

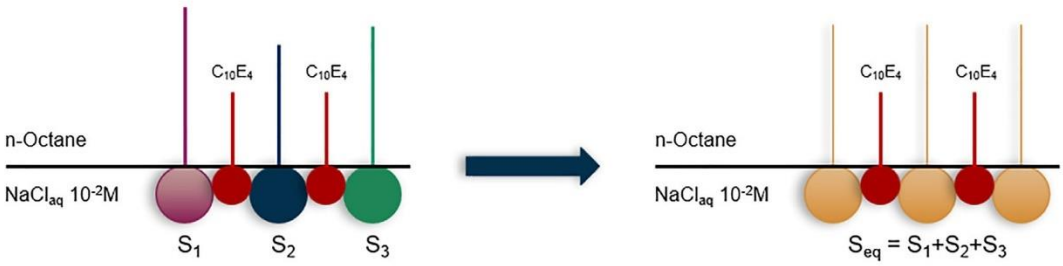


Fig. 8. Illustration of the predictive PIT-Slope model for surfactant mixture where $C_{10}E_4$ is the reference surfactant, S_1, S_2 and S_3 are individual non-ionic and anionic EOR surfactants, and S_{eq} is the hypothetical surfactant equivalent to the mixture $S_1 + S_2 + S_3$.

Table 6
Experimental and predicted PIT-Slope values of EOR surfactant mixtures.

EOR surfactant mixtures	$dPIT/dx_{predicted}$	$dPIT/dx_{experimental}$	M_{eq} (g/mol)	Deviation (%)
n-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ + *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$	226	223	588	1.3
n-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$	249	253	544	1.6
n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$	199	202	639	1.5
n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{10}$	181	184	606	1.6
n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{10}EO_{10}$	187	196	593	4.6
n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{17}EO_{12}$	186	176	643	5.4
n-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 2-BuOH	14.1	26.1	114	46.0
	31.1	45.2	155	31.2
n-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_5OCH_2COONa$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$	248	287	875	13.6
n-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{10}OCH_2COONa$ + *i*-$C_{10}EO_{10}$	214	224	814	4.5
n-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{10}OCH_2COONa$ + *i*-$C_{17}EO_{12}$	216	217	911	0.5

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

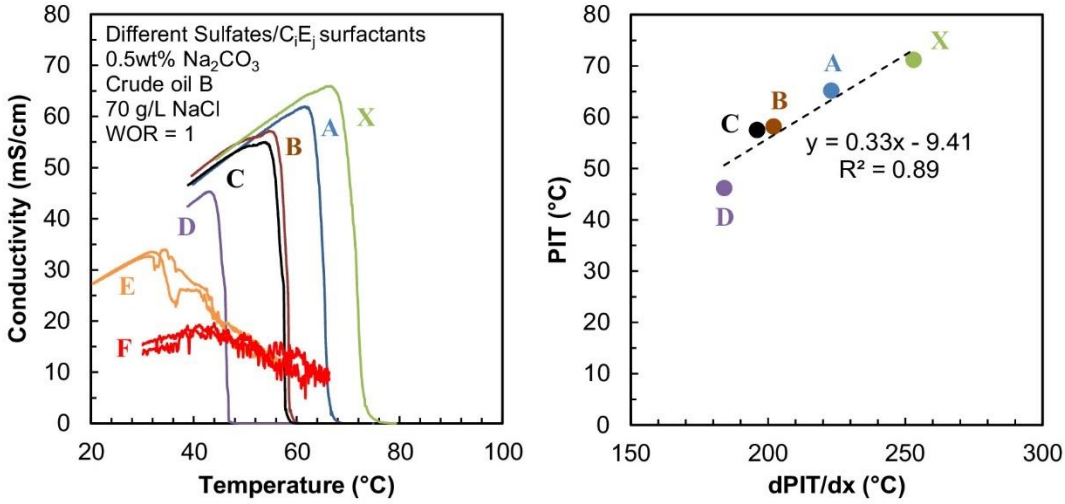


Fig. 10. (Left) Dynamic PIT measurements of crude oil B with 70 g/L NaCl and different Sulfates/C_iE_j surfactants at WOR = 1, (Right) Correlation between PIT and PIT-Slope values of EOR surfactant systems used with the same crude oil B.

Table 7
Experimental PIT values and WIII presence obtained for the previous study with crude oil B (Fig. 11).

Mixture name	Surfactant system	PIT (°C)	WIII
X	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$	71.2	Yes
A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ + *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$	65.2	Yes
B	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$	58.2	Yes
C	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{10}EO_{10}$	57.5	Yes
D	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{10}$	46.2	Yes
E	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{17}EO_{12}$	NA	No
F	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + 2-BuOH	NA	No

The "σ" parameter for ionic surfactants (or β for non-ionic) in the HLD equation is also called characteristic curvature (*Cc*) by Acosta's group in the HLD-NAC model as described in the introduction. It has been shown that the HLD equation including the characteristic curvature may predict the optimum formulation as shown in the recent work of Nguyen *et al* [51]. In this study, the *Cc* parameter is used to classify the surfactants according to their salinity affinities as well as providing the salinity area in which the surfactant provide ultralow interfacial tension with tetradecane.

Considering our method, at the optimum formulation, the HLD equation is equal to 0 and without alcohol and considering the PIT as the reservoir temperature the equation becomes as follows.

$$PIT = -\frac{1}{t}\ln(S^*) + \frac{k.EACN - \sigma}{t} + 25 \text{ with } f(A) = 0 \text{ and } \Delta T = PIT - 25 \quad (14)$$

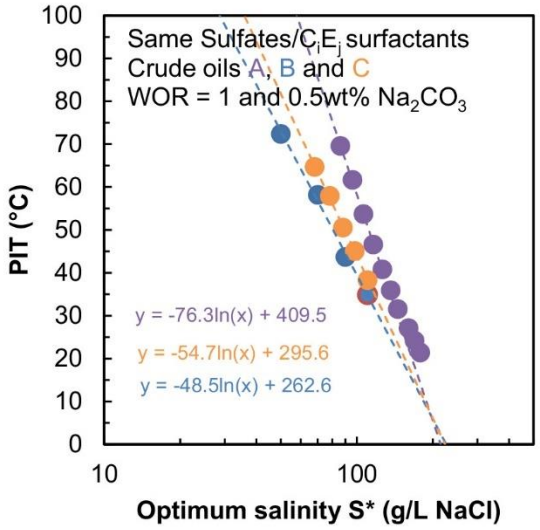


Fig. 12. Correlation between dynamic PIT and aqueous phase optimum salinity for different crude oils with the same surfactant system (points surrounded in red: there is no WIII at equilibrium). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

For these experiments, different crude oils were used with the same surfactant system. In the same way, for each SOW system, different aqueous phase salinities were fixed and the associated PIT was measured. For each sample, the system was left at equilibrium during 1 day at the PIT in order to observe the presence or not of a WIII microemulsion system.

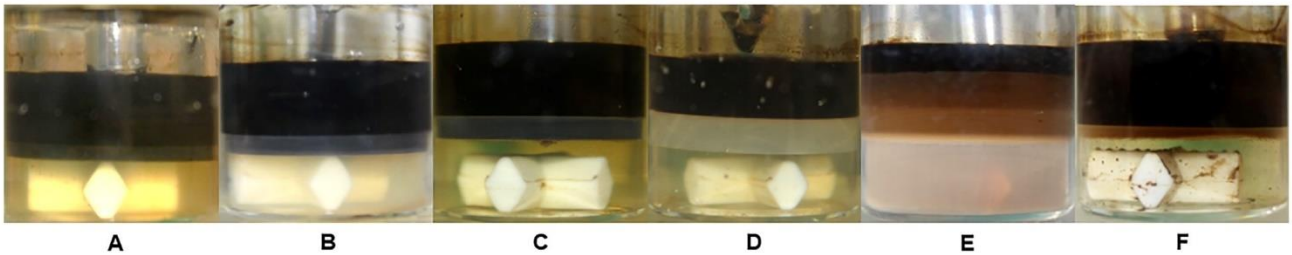


Fig. 11. Pictures of well-defined WIII (A-D) and ill-defined systems (E-F) obtained at the PIT after 1 day equilibration with surfactant mixtures described in Table 7 and with the same crude oil B.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

The classical HLD equation for ionic surfactants assumes a correlation between the PIT and the logarithm of the aqueous salinity which is in agreement with our results displayed in Fig. 12. However, the slope is different for the three crude oils, even if the surfactant system remains the same, which is not in agreement with the HLD equation. A possible explanation of this phenomenon is the insertion within the interfacial film of crude oil endogenous surfactants revealed by addition of Na_2CO_3 as described in the literature [52,53] and which are not taken into account in the HLD model. Deviations from ionic HLD equation is also justified by the nature of the mixture that contains both anionic and non-ionic surfactants, and also by the non-ideal behaviour of these mixtures which is extensively reported in literature [47,54,55].

The PIT determination at different salinities allows a fast screening of surfactant formulations in order to select the best candidates regarding PIT shifts and shapes. Knowing the reservoir temperature, the optimum salinity can be easily deduced from Fig. 12, in a reliable and faster way than equilibrated systems

4. Conclusions

In this work, a new method is described to characterize EOR formulations by determining dynamic Phase Inversion Temperatures (PIT). The PIT, initially described for systems based on ethoxylated non-ionic surfactants, proves to be relevant for systems based on non-ionic/ionic surfactants mixtures too. The PIT-Slope method allows evaluating the amphiphilicity of surfactants and their mixtures with a view to classify them for EOR applications. The PIT-Slope values of surfactant mixtures are also predictable by a linear mixing rule of the PIT-Slope values of individual surfactants. Aside the surfactant system, the PIT also allows a fast crude oil EACN determination by correlation with ACN of *n*-alkanes.

Finally, the PIT can be also used to determine the optimum formulation of crude oil based systems. By analyzing the conductivity profiles during a phase inversion experiment, it is possible to predict the formation or not of WIII microemulsions at equilibrium. The phase inversion of petroleum system establishes new correlations between optimum salinity and the PIT-Slope values of surfactants, which can be in the future enriched with other parameters specific to surfactants [56–58] and crude oils [59] in order to suggest better predictions.

The strength of this experiment remains the rapid evaluation of the presence of WIII microemulsion, which allows performing preliminary screening of EOR formulations to find the best surfactant system for one particular crude oil. This method to reach the optimum formulation has a great potential regarding the EOR field and can be carried out in conjunction with predictive EOR models already introduced in the literature [23,60–65].

Acknowledgements

The authors would like to thank TOTAL for financing this work and for allowing its publication. BASF is also thanked for providing the surfactant samples.

We would also like to thank Maurice BOURREL and Nicolas PASSADE-BOUPAT for the helping discussions about petroleum phase behavior, EOR surfactant formulations and microemulsion correlations, which have provided a great contribution to this study.

Chevreul Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, Région Nord-Pas de Calais and FEDER are also acknowledged for supporting this work.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

References

[1] D. Levitt, A. Jackson, C. Heinson, L.N. Britton, T. Malik, V. Dwarakanath, G.A. Pope, Identification and evaluation of high-performance EOR surfactants, in: SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Society of Petroleum Engineers, Tulsa, Oklahoma, USA, 2006, https://doi.org/10.2118/100089-MS.
[2] A. Flaaten, Q.P. Nguyen, G.A. Pope, J. Zhang, A systematic laboratory approach to low-cost, high-performance chemical flooding, in: SPE Symposium on Improved Oil Recovery, Society of Petroleum Engineers, Tulsa, Oklahoma, USA, 2008, https://doi.org/10.2118/113469-MS.
[3] P. Zhao, A. Jackson, C. Britton, D.H. Kim, L.N. Britton, D. Levitt, G.A. Pope, Development of high-performance surfactants for difficult oils, in: SPE Symposium on Improved Oil Recovery, Society of Petroleum Engineers, Tulsa, Oklahoma, USA, 2008, https://doi.org/10.2118/113432-MS.
[4] M. Bourrel, C. Chambu, The rules for achieving high solubilization of brine and oil by amphiphilic molecules, Soc. Petrol. Eng. J. 23 (1983) 327–338, https://doi.org/10.2118/10676-PA.
[5] M. Bourrel, R.S. Schechter, Microemulsion and related systems: formulation, solvency, and physical properties (Surfactant and Science Series, Vol. 30), Marcel and Dekker, New York, 1988.
[6] M.Á. Rodríguez-Valverde, M. Tirado Miranda, Derivation of Jurin's law revisited, Eur. J. Phys. 32 (2011) 49–54, https://doi.org/10.1088/0143-0807/32/1/005.
[7] D.W. Green, G.P. Willhite, Enhanced oil recovery, second ed., Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas, USA, 2018.
[8] M.J. Rosen, J.T. Kunjappu, Surfactants and interfacial phenomena, fourth ed., Wiley, Hoboken, N.J., 2012.
[9] J.H. Schulman, W. Stoeckenius, L.M. Prince, Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy, J. Phys. Chem. 63 (1959) 1677–1680, https://doi.org/10.1021/j150580a027.
[10] J.-L. Salager, R.E. Antón, J.M. Anderez, J.-M. Aubry, Formulation des microémulsions par la méthode HLD, Techniques de l'Ingénieur. 157 (2001) 2001.
[11] R.N. Healy, R.L. Reed, D.G. Stenmark, Multiphase microemulsion systems, Soc. Petrol. Eng. J. 16 (1976) 147–160, https://doi.org/10.2118/5565-PA.
[12] C. Huh, Interfacial tensions and solubilizing ability of a microemulsion phase that coexists with oil and brine, J. Colloid Interface Sci. 71 (1979) 408–426, https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90249-2.
[13] L.A. Verkruyse, S.J. Salter, Potential use of nonionic surfactants in micellar flooding, in: SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium, Society of Petroleum Engineers, Phoenix, Arizona, 1985. http://doi.org/10.2118/13574-MS.
[14] A. Graciaa, L.N. Fortney, R.S. Schechter, W.H. Wade, S. Yiv, Criteria for structuring surfactants to maximize solubilization of oil and water: Part 1-commercial nonionics, Soc. Petrol. Eng. J. 22 (1982) 743–749, https://doi.org/10.2118/9815-PA.
[15] Y. Barakat, L.N. Fortney, R.S. Schechter, W.H. Wade, S.H. Yiv, A. Graciaa, Criteria for structuring surfactants to maximize solubilization of oil and water, J. Colloid Interface Sci. 92 (1983) 561–574, https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90177-7.
[16] D. Langevin, D. Guest, J. Meunier, Correlation between interfacial tension and microemulsion structure in winsor equilibria. Role of the surfactant film curvature properties, Colloids Surf. 19 (1986) 159–170, https://doi.org/10.1016/0166-6622(86)80333-X.
[17] J.-L. Salager, A.M. Forgiarini, L. Márquez, L. Manchego, J. Bullón, How to attain an ultralow interfacial tension and a three-phase behavior with a surfactant formulation for enhanced oil recovery: A review. Part 2. Performance improvement trends from winsor's premise to currently proposed inter- and intra-molecular mixtures, J Surfact Deterg. 16 (2013) 631–663, https://doi.org/10.1007/s11743-013-1485-x.
[18] E. Acosta, E. Szekeres, D.A. Sabatini, J.H. Harwell, Net-average curvature model for solubilization and supersolubilization in surfactant microemulsions, Langmuir 19 (2003) 186–195, https://doi.org/10.1021/la026168a.
[19] J.L. Salager, J.C. Morgan, R.S. Schechter, W.H. Wade, E. Vasquez, Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior, Soc. Petrol. Eng. J. 19 (1979) 107–115, https://doi.org/10.2118/7054-PA.
[20] P.G. De Gennes, C. Taupin, Microemulsions and the flexibility of oil/water interfaces, J. Phys. Chem. 86 (1982) 2294–2304, https://doi.org/10.1021/j100210a011.
[21] E.J. Acosta, The HLD–NAC equation of state for microemulsions formulated with nonionic alcohol ethoxylate and alkylphenol ethoxylate surfactants, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 320 (2008) 193–204, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.049.
[22] E.J. Acosta, S.K. Kiran, C.E. Hammond, The HLD-NAC model for extended surfactant microemulsions, J. Surfact Deterg. 15 (2012) 495–504, https://doi.org/10.1007/s11743-012-1343-2.
[23] L. Jin, A. Jamili, Z. Li, J. Lu, H. Luo, B.J. Ben Shiau, M. Delshad, J.H. Harwell, Physics based HLD–NAC phase behavior model for surfactant/crude oil/brine systems, J. Petrol. Sci. Eng. 136 (2015) 68–77, https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.10.039.
[24] L. Jin, M. Budhathoki, A. Jamili, Z. Li, H. Luo, B.J. Ben Shiau, M. Delshad, J.H. Harwell, Predicting microemulsion phase behavior using physics based HLD-NAC equation of state for surfactant flooding, J. Petrol. Sci. Eng. 151 (2017) 213–223, https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.12.035.

© 2020 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

Publications
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

[25] S. Ghosh, R.T. Johns, A modified HLD-NAC equation of state to predict alkali/surfactant/oil/brine phase behavior, Soc. Petrol. Eng. J. 23 (2018) 550–566, https://doi.org/10.2118/175132-PA.
[26] K. Shinoda, H. Arai, The correlation between phase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier, J. Phys. Chem. 68 (1964) 3485–3490, https://doi.org/10.1021/j100794a007.
[27] K. Shinoda, H. Kunieda, Conditions to produce so-called microemulsions: Factors to increase the mutual solubility of oil and water by solubilizer, J. Colloid Interface Sci. 42 (1973) 381–387, https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90303-2.
[28] A. Pizzino, V. Molinier, M. Catté, J.F. Ontiveros, J.-L. Salager, J.-M. Aubry, Relationship between phase behavior and emulsion inversion for a well-defined surfactant ($C_{10}E_4$)/n-octane/water ternary system at different temperatures and water/oil ratios, Indus. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 4527–4538, https://doi.org/10.1021/ie302772u.
[29] C. Pierlot, J.F. Ontiveros, M. Catté, J.-L. Salager, J.-M. Aubry, Cone-plate rheometer as reactor and viscosity probe for the detection of transitional phase inversion of Brij30–isopropyl myristate-water model emulsion, Indus. Eng. Chem. Res. 55 (2016) 3990–3999, https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00399.
[30] J.L. Salager, M. Mi≈ana-Pérez, J.M. Andérez, J.L. Grosso, C.I. Rojas, I. Layrisse, S. A. Intevep, Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part II: Viscosity of emulsified systems, J. Dispers. Sci. Technol. 4 (1983) 161–173, https://doi.org/10.1080/01932698308943361.
[31] J.L. Salager, in: A. Chattopadhay, K. Mittal (Eds.), Surfactants in solution, Surfactant Science Series, vol. 64, M. Dekker, New York, 1996, p. 261.
[32] L.-I. Tolosa, A. Forgiarini, P. Moreno, J.-L. Salager, Combined effects of formulation and stirring on emulsion drop size in the vicinity of three-phase behavior of surfactant−oil water systems, Indus. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 3810–3814, https://doi.org/10.1021/ie060102j.
[33] A. Standard, Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration-ASTM D 664–11A, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.
[34] A. D2896, Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration, Annual Book of Standards. (2007).
[35] N. Passade-Boupat, H. Zhou, M. Rondon-Gonzalez, Asphaltene precipitation from crude oils: how to predict it and to anticipate treatment?, in: SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, Society of Petroleum Engineers, Manama, Bahrain, 2013, https://doiorg/10.2118/164184-MS.
[36] S. Queste, J.L. Salager, R. Strey, J.M. Aubry, The EACN scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams, J. Colloid Interface Sci. 312 (2007) 98–107, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.004.
[37] J.L. Cayias, R.S. Schechter, W.H. Wade, Modeling crude oils for low interfacial tension, Soc. Petrol. Eng. J. 16 (1976) 351–357, https://doi.org/10.2118/5813-PA.
[38] B. Creton, I. Lévêque, F. Oukhemanou, Equivalent alkane carbon number of crude oils: A predictive model based on machine learning, Oil Gas Sci. Technol. – Revue d'IFP Energ. Nouvelles 74 (2019) 30, https://doi.org/10.2516/ogst/2019002.
[39] L. Chang, G.A. Pope, S.H. Jang, M. Tagavifar, Prediction of microemulsion phase behavior from surfactant and co-solvent structures, Fuel 237 (2019) 494–514, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.151.
[40] J.F. Ontiveros, C. Pierlot, M. Catté, V. Molinier, J.-L. Salager, J.-M. Aubry, A simple method to assess the hydrophilic lipophilic balance of food and cosmetic surfactants using the phase inversion temperature of C10E4/n-octane/water emulsions, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 458 (2014) 32–39, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.058.
[41] J.F. Ontiveros, C. Pierlot, M. Catté, V. Molinier, J.-L. Salager, J.-M. Aubry, Structure–interfacial properties relationship and quantification of the amphiphilicity of well-defined ionic and non-ionic surfactants using the PIT-slope method, J. Colloid Interface Sci. 448 (2015) 222–230, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.028.
[42] J. Chen, X. Hu, Y. Fang, G. Jin, Y. Xia, What dominates the interfacial properties of extended surfactants: Amphipathicity or surfactant shape?, J Colloid Interface Sci. 547 (2019) 190–198, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.002.
[43] W.C. Griffin, Classification of surface-active agents by "HLB", J. Soc. Cosmet. Chem. 1 (1949) 311–326.
[44] S. Zarate-Muñoz, F. Texeira de Vasconcelos, K. Myint-Myat, J. Minchom, E. Acosta, A simplified methodology to measure the characteristic curvature (Cc) of alkyl ethoxylate nonionic surfactants, J. Surfact. Deterg. 19 (2016) 249–263, https://doi.org/10.1007/s11743-016-1787-x.
[45] J.F. Ontiveros, C. Pierlot, M. Catté, J.-L. Salager, J.-M. Aubry, Determining the Preferred Alkane Carbon Number (PACN) of nonionic surfactants using the PIT-slope method, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 536 (2018) 30–37, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.002.
[46] J.-L. Salager, A.M. Forgiarini, J. Bullón, How to attain ultralow interfacial tension and three-phase behavior with surfactant formulation for enhanced oil recovery: A review. Part 1. Optimum formulation for simple, surfactant–oil–water ternary systems, J. Surf. Deterg. 16 (2013) 449–472, https://doi.org/10.1007/s11743-013-1470-4.
[47] G. Rauwel, L. Leclercq, J. Criquelion, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, Aqueous mixtures of di-n-decyldimethylammonium chloride/polyoxyethylene alkyl ether: Dramatic influence of tail/tail and head/head interactions on co-micellization and biocidal activity, J. Colloid Interface Sci. 374 (2012) 176–186, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.02.006.
[48] T. Lukowicz, R. Company Maldonado, V. Molinier, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 458 (2014) 85–95, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.024.
[49] B. Hong, L. Leclercq, M. Collinet-Fressancourt, J. Lai, P. Bauduin, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, Synergy between bis(dimethyldioctylammonium) molybdate and tetraethylene glycol monooctyl ether: A winning combination for interfacial catalysis in thermo-controlled and switchable microemulsions, J. Mol. Catal. A: Chem. 397 (2015) 142–149, https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.11.003.
[50] J.L. Salager, I. Loaiza-Maldonado, M. Minana-Perez, F. Silva, Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part I: Relationship between equilibrium phase behavior and emulsion type and stability, J. Dispers. Sci. Technol. 3 (1982) 279–292, https://doi.org/10.1080/01932698208943642.
[51] T.T. Nguyen, C. Morgan, L. Poindexter, J. Fernandez, Application of the hydrophilic–lipophilic deviation concept to surfactant characterization and surfactant selection for enhanced oil recovery, J Surfact. Deterg. (2019). jsde.12305. doi:10.1002/jsde.12305.
[52] R. Varadaraj, C. Brons, Molecular origins of crude oil interfacial activity Part 3: characterization of the complex fluid rag layer formed at crude oil−water interfaces, Energy Fuels 21 (2007) 1617–1621, https://doi.org/10.1021/ef0606299.
[53] R. Varadaraj, C. Brons, Molecular origins of crude oil interfacial activity. Part 4: oil-water interface elasticity and crude oil asphaltene films, Energy Fuels 26 (2012) 7164–7169, https://doi.org/10.1021/ef300830f.
[54] R.E. Antón, J.M. Andérez, C. Bracho, F. Vejar, J.-L. Salager, Practical surfactant mixing rules based on the attainment of microemulsion–oil–water three-phase behavior systems, in: R. Narayanan (Ed.), Interfacial Processes and Molecular Aggregation of Surfactants, Springer, Berlin, Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008, pp. 83–113, https://doi.org/10.1007/12_2008_163.
[55] M.A. Arandia, A.M. Forgiarini, J.-L. Salager, Resolving an enhanced oil recovery challenge: optimum formulation of a surfactant-oil–water system made insensitive to dilution, J. Surfact. Deterg. 13 (2010) 119–126, https://doi.org/10.1007/s11743-009-1171-1.
[56] G. Hirasaki, C.A. Miller, M. Puerto, Recent advances in surfactant EOR, SPE J. 16 (2011) 889–907, https://doi.org/10.2118/115386-PA.
[57] J.R. Barnes, H. Dirkzwager, J. Smit, J. Smit, A. On, R.C. Navarrete, B. Ellison, M.A. Buijse, Application of internal olefin sulfonates and other surfactants to EOR. Part 1: Structure - performance relationships for selection at different reservoir conditions, in: SPE Improved Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers, Tulsa, Oklahoma, USA, 2010, https://doi.org/10.2118/129766-MS.
[58] M.A. Buijse, R.M. Prelicz, J.R. Barnes, C. Cosmo, Application of internal olefin sulfonates and other surfactants to EOR. Part 2: The design and execution of an ASP field test, in: SPE Improved Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers, Tulsa, Oklahoma, USA, 2010, https://doi.org/10.2118/129769-MS.
[59] J.R. Barnes, K. Groen, A. On, S.T. Dubey, C. Reznik, M.A. Buijse, A.G. Shepherd, Controlled hydrophobe branching to match surfactant to crude composition for chemical EOR, in: SPE Improved Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers, Tulsa, Oklahoma, USA, 2012, https://doi.org/10.2118/154084-MS.
[60] M.A. Buijse, K. Tandon, S. Jain, J.-W. Handgraaf, J. Fraaije, Surfactant optimization for EOR using advanced chemical computational methods, in: SPE Improved Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers, Tulsa, Oklahoma, USA, 2012, https://doi.org/10.2118/154212-MS.
[61] S. Solairaj, C. Britton, J. Lu, D.H. Kim, U. Weerasooriya, G.A. Pope, New correlation to predict the optimum surfactant structure for EOR, in: SPE Improved Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers, Tulsa, Oklahoma, USA, 2012, https://doi.org/10.2118/154262-MS.
[62] J.G.E.M. Fraaije, K. Tandon, S. Jain, J.-W. Handgraaf, M. Buijse, Method of moments for computational microemulsion analysis and prediction in tertiary oil recovery, Langmuir 29 (2013) 2136–2151, https://doi.org/10.1021/la304505u.
[63] M.A. Buijse, K. Tandon, S. Jain, A. Jain, J.-W. Handgraaf, J.G.E.M. Fraaije, Accelerated surfactant selection for EOR using computational methods, in: SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Society of Petroleum Engineers, Kuala Lumpur, Malaysia, 2013, https://doi.org/10.2118/165268-MS.
[64] S. Ghosh, R.T. Johns, Dimensionless equation of state to predict microemulsion phase behavior, Langmuir 32 (2016) 8969–8979, https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02666.
[65] S. Ghosh, R.T. Johns, An equation-of-state model to predict surfactant/oil/brine-phase behavior, Soc. Petrol. Eng. J. 21 (2016) 1106–1125, https://doi.org/10.2118/170927-PA.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

RSC Advances

PAPER



Cite this: *RSC Adv.*, 2020, **10**, 16377

Hexahydrofarnesyl as an original bio-sourced alkyl chain for the preparation of glycosides surfactants with enhanced physicochemical properties†

Guillaume Lemahieu,[a] Julie Aguilhon,*[b] Henri Strub,[b] Valérie Molinier,*[c] Jesús F. Ontiveros[a] and Jean-Marie Aubry *[a]

Received 12th March 2020
Accepted 13th April 2020

DOI: 10.1039/d0ra02326d

rsc.li/rsc-advances

Five new bio-based surfactants have been synthetized by coupling hexahydrofarnesol with mono and di-saccharides. Hexahydrofarnesol (3,7,11-trimethyl-dodecan-1-ol) is a by-product of the industrial production of farnesane, a sustainable aviation fuel obtained by a fermentation process from sugar feedstocks. Using hexahydrofarnesol as the lipophilic starting material allows obtaining 100% bio-based surfactants while valorizing an industrial by-product. Moreover, the C_{15}-branched alkyl chain brings unique properties to the surfactants. This paper presents a physicochemical characterization of these new surfactants including their behaviors in water (water solubility, critical micellar concentration and surface tension) and in oil/water systems (interfacial tension against model oil and ternary phase behavior). Their hydrophilicities have been determined thanks to the PIT-slope method and compared to the ones of standard surfactants with linear alkyl chains, in order to distinguish the contributions of the sugar polar heads and of the branched hexahydrofarnesyl lipophilic chain. This novel class of surfactants combines the properties of sugar-based surfactants (low sensitivity to temperature and salinity, ability to form Winsor III microemulsion systems over a wide range of salinity), along with specificities linked to the branched alkyl chain (lower Krafft temperature, low surface tension).

1 Introduction

Alkyl-polyglucosides (APG) were the first surfactants derived from sugars synthetized as early as in 1933.[1–3] The first application of these surfactants came 40 years later in the field of detergency and was given up due to the relative high production cost compared to the existing polyethoxylated non-ionic surfactants. In the middle of the 80s, valorization strategies for agricultural resources and the awareness of the environmental footprint of chemicals led to a renewed interest in this class of surfactants.[4] Since the beginning of the 90s, several companies have produced and used their own APG such as Kao Corp.,[5] Hüls[6] and Henkel.[7] Nowadays, APG are used not only in detergency but also in various applications fields such as pharmaceutical production or agricultural formulations due to their high compatibility with human skin and body as well as their low impact on the environment.[8] Their higher foaming and dispersing properties[9,10] are also assets that motivate the replacement of polyethoxylated non-ionic surfactants classically used.[11] Indeed, due to regulation evolution regarding polyethoxylated surfactants and their replacement in some markets, lots of academic and industrial researches are focused on the development of APG and other sugar-based surfactants as alternatives.

Sugar-based surfactants have also proved to be effective dispersing agents in case of oil spills.[12] They can also be used as non-ionic co-surfactants in association with anionic surfactants, to achieve WIII microemulsion systems by decreasing the interfacial tension between oil and water to ultralow values (around 10^{-3} mN m^{-1}).[13] This is of particular interest for Enhanced Oil Recovery (EOR) applications. Interestingly, APG are able to form WIII microemulsion systems in high salinity and high temperature conditions[14,15] and can be used to generate low interfacial tension systems that are largely independent of both salinity and temperature, contrarily to polyethoxylated surfactants classically used.[16]

The structure of the sugar-based surfactant itself is an important parameter to play with for adjusting the affinity for both oil and water phases. In that way, QSPR models can be useful tools to design tailored surfactants.[17] The diversity of available sugars and the multiplicity of the substitution positions make it possible to adjust the polarity of the head.[18] Regarding the lipophilic tail, bio-based hydrophobic

[a]*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, UMR 8181, F-59000 Lille, France. E-mail: jean-marie.aubry@univ-lille.fr*

[b]*Total Raffinage Chimie, Biofuels Division, Tour Coupole, 2 Place Jean Millier, 92400 Courbevoie, France. E-mail: julie.aguilhon@total.com*

[c]*Total Exploration Production, Pôle d'Etudes et de Recherche de Lacq, B. P. 47, 64170 Lacq, France. E-mail: valerie.molinier@total.com*

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d0ra02326d

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Publications
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

components generally come from acids or alcohols derived from vegetable or fat oils. They are usually obtained as mixtures of linear chains with an even number of carbons. Petro-based alcohols generally have medium to highly branched alkyl chains, obtained through oligomerization of alkenes ("oxo"-type) or by Guerbet reaction. Both the length and the ramification of the chain play an important role on the physico-chemical properties of the final surfactant.[19] For instance, it is known that the ramification of the chain promotes the formation of WIII microemulsion systems by bringing more disorder in the interfacial film.[20,21] Having in hands a well-defined bio-based branched alcohol is valuable for studying structure–properties relationship and envisaging innovative and 100% bio-based surfactants.

In this context, five well-defined starting sugars have been combined with hexahydrofarnesol (HHF, 3,7,11-trimethyldodecan-1-ol) (Table 1). HHF is a by-product of the industrial production of farnesane (2,6,10-trimethyldodecane), a sustainable aviation fuel that can be used as a "drop-in" product blended with traditional petroleum-derived jet.[22] Farnesane is itself obtained by hydrogenation of farnesene, a sesquiterpene obtained from sugar feedstocks by biotechnological processes. During this fermentation, farnesol is obtained as a side product, and converted into HHF in the hydrogenation process. As HHF is recovered in the heavy fraction during the distillation of farnesane, it can be considered as a by-product. Coupling HHF with sugars is a smart way to valorize this by-product into potentially efficient and innovative 100% bio-sourced sugar surfactants.

2 Material and methods

2.1. Chemicals

Hexahydrofarnesol was isolated during the distillation of farnesane, which was prepared by hydrogenation of farnesene.[23,24] Farnesene was obtained from Amyris.

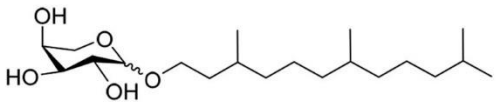
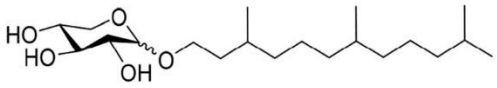
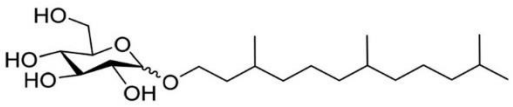
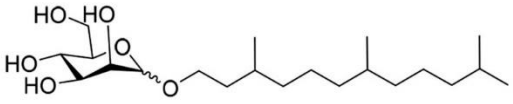
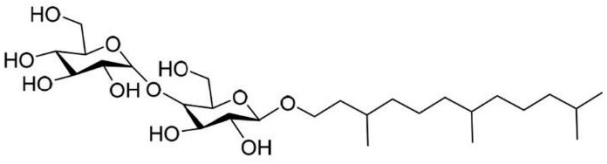
The hexahydrofarnesyl glycoside samples were prepared externally by coupling hexahydrofarnesol with arabinose, xylose, glucose, mannose and maltose.

Alkyl monoglycosides HHFA, HHFX, HHFG and HHFMan were prepared by direct Fisher glycosylation starting from the corresponding commercial anhydrous sugars. The sugars were dispersed in a large excess of HHF (100 mL/10 g sugar) under acidic catalysis (H_2SO_4 – 2% mol) and under vacuum (10 mbar) at 105 °C. At the end of the reaction, the samples obtained have been purified by silica gel chromatography with an elution of 100% dichloromethane followed by 100% ethyl acetate. The chemical pathway is exemplified in Scheme 1 for HHFA.

HHFMalt was synthetized from the commercial peracetylated maltose. Glycosylation proceeded by activation of the anomeric position thanks to BF_3EtO_2, followed by deprotection in a methanolic solution, as displayed in Scheme 2. HHFMalt has been purified by silica gel chromatography with an elution of ethyl acetate and methanol.

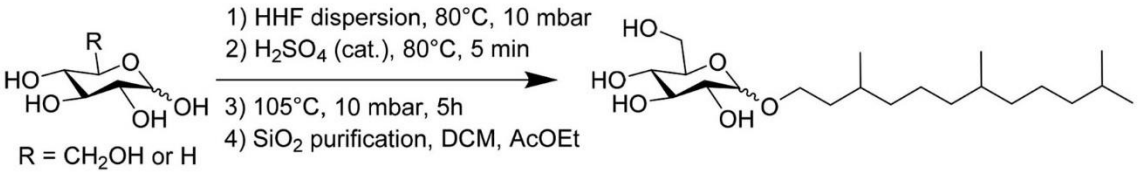
Each purified sample was dried under vacuum (0.5 mbar) in the presence of P_2O_5 to remove all solvent contaminants. The final samples have been characterized by HPLC-MS, ^1H and ^{13}C NMR (Fig. 1–20 in ESI†) and exhibit a purity higher than 95%, as determined by ^1H NMR. Table 2 recaps the isolated yields and purities of the samples. For HHFA (Fig. 1 and 2 in ESI†), two

Table 1 The five sugar-based surfactants from HHF used in this study

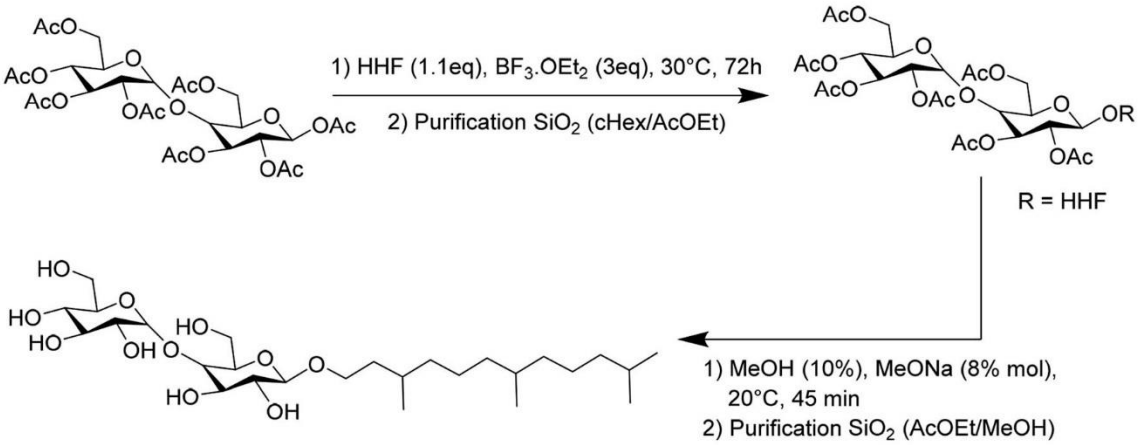
Name	Starting sugar	MW (g mol^{-1})	Structure
HHFA	Arabinose	360.53	
HHFX	Xylose	360.53	
HHFG	Glucose	390.55	
HHFMan	Mannose	390.55	
HHFMalt	Maltose	552.70	

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020
© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020



Scheme 1 Synthetic pathway and purification procedure for the preparation of hexahydrofarnesyl monoglycosides HHFA, HHFX, HHFG and HHFMan (exemplified with HHFA).



Scheme 2 Synthetic pathway and purification for the preparation of hexahydrofarnesyl maltoside HHFMalt.

Table 2 Retention times determined by HPLC-MS analysis (same chromatographic conditions, see ESI), isolated yields and purities of the different sugar-based surfactants synthetized

Surfactant	Isolated yield (%)	Retention time (min)	Purity (%) determined by ^{1}H NMR
HHFA	22	4.4 (23%) and 4.9 (77%)	>95
HHFX	46	4.7	>95
HHFG	33	3.1	>95
HHFMan	37	3.7	>95
HHFMalt	25	2.2	>95

peaks with the same mass have been detected by HPLC-MS and correspond to the mixture of pyranose and furanose forms in the ratio 23/77.

The samples were used as received without further purification. At room temperature, they are either viscous liquids (HHFX), gelatinous solids (HHFG, HHFMan) or sticky powders (HHFA, HHFMalt).

For comparison, an APG surfactant from Seppic (Simulsol SL26C) was used. It is a C_{10-16}-polyglucoside, with a polymerisation degree of 1.3 and an active content of 50.7 % wt. The pure *n*-alkyl-β-D-glucosides (C_8, C_{10} and C_{12}) and *n*-alkyl-β-D-maltosides (C_{10}, C_{12}, C_{14} and C_{16}) used to characterize the HHF lipophilic tail with the PIT-slope method were provided by Sigma Aldrich with a high degree of purity (≥99%). The $C_{10}E_4$ reference surfactant used in the PIT-slope method was synthetized and distilled in the lab to obtain an ultra-pure sample.[25]

2.2. Aqueous solubilization

For estimating the aqueous solubility of the samples, 1% wt, 0.1% wt and 0.01% wt solutions were prepared in deionized or salted aqueous media. For homogenization, the samples were vigorously stirred with a magnetic stirrer in a water bath at 50 °C for approximately 3 hours, and then left at 50 °C during 15 hours in an oven.

For the 1% wt and 0.1% wt samples, the solubility was visually inspected at 50 °C, and then after 15 hours at room temperature and at 83 °C. For the 0.01% wt samples, the solubility was visually inspected at room temperature, and after 15 hours at 65.5 °C and 83 °C.

For determining aqueous solubility limits of HHFA, HHFX, HHFG and HHFMan samples, the 0.01% wt solutions were filtered on 0.2 μm pore size syringe filter (Pall Corporation, Acrodisc PF syringe filters, diameter 0.8 cm/0.2 μm) two consecutive times at room temperature. The filtrate was dosed by HPLC/MS, thanks to a calibration line established beforehand on a 5–100 ppm scale.

2.3. Superficial and interfacial tension

Superficial and interfacial tensions were measured along time by drop shape analysis in the rising drop mode on a Tracker instrument from Teclis®. Measurements were performed at room temperature (20 ± 2) °C. The bubble/drop volume was maintained constant during the measurement and was set between 5 and 8 μL. Superficial tensions were measured at various concentrations for each sample. The surface tension at

© 2020 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

Publications
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

equilibrium recorded for each solution allowed plotting $\gamma = f(C)$ to workout CMC values. For HHFMalt, 0.01% wt, 0.005% wt and 0.0025% wt stock solutions were prepared. First, the surface tension of deionized water was measured, and then the concentration of the solution was gradually increased by dilution with stock solutions. For HHFA, HHFX, HHFG and HHFMan, the same procedure was followed. The stock solutions were filtered on 0.2 μm filter. For these samples, fewer points were measured because of long equilibration times and of some instability during measurements. Therefore, only CMC ranges are given.

Interfacial tensions were measured at solubility limit for HHFA, HHFX, HHFG, and HHFMan, and at 0.01% wt for HHFMalt against *n*-octane (Acros Organics, >95%).

The superficial and interfacial tensions are given with an error of ± 0.5 mN m^{-1}.

2.4. PIT-slope characterization

The amphiphilicity of the different sugar-based surfactants was determined according to the PIT-slope method already published.[26,27]

The Phase Inversion Temperature (PIT) can be precisely determined and expresses the amphiphilicity of the surfactant in its environment, including the contributions of oil hydrophobicity and water salinity. However, the PIT cannot always be determined directly, that is why, in order to characterize all types of surfactants, it is more convenient to measure the PIT variation induced by adding increasing amounts of the surfactant under study to a well-defined SOW reference system. The reference system used is 3%$C_{10}E_4$/*n*-octane/10^{-2} M $NaCl_{aq}$ because it shows a reproducible PIT close to room temperature (23.9 °C).[28]

To clearly identify the amphiphilicity of the surfactant under study, the variation of the PIT must be represented as a function of its molar fraction compared to the $C_{10}E_4$ reference surfactant as detailed below. The error on PIT-slope characterization is less than 10% in average.[27]

$$\text{Molar fraction } x = \frac{\text{moles of added surfactant}}{\text{moles of } C_{10}E_4 + \text{moles of added surfactant}} \quad (1)$$

2.5. Ternary phase diagram behavior

Alternatively, a qualitative tool to estimate the surfactant affinity for oil or water in any Surfactant–Oil–Water (SOW) system was proposed by Winsor[29] with the so-called *R*-ratio. $R > 1$ (respectively $R < 1$) indicates a surfactant affinity for oil (respectively water), $R = 1$ when the surfactant affinity is the same for oil and water. The different values of R correspond to different equilibrium behaviors for the SOW systems, named Winsor I (O/W microemulsion in equilibrium with excess oil), Winsor II (W/O microemulsion in equilibrium with excess water) and WIII (bicontinuous microemulsion with excess oil and water). The *R*-ratio was later extended to take into account all interactions occurring at the O/W interface[20] that drive the affinity towards water or oil.

The so-called "Optimum Formulation" is when the surfactant affinities for oil and water are the same ($R = 1$), corresponding to a Winsor III system in which the same amounts of oil and water are solubilized in the middle-phase microemulsion. In practice, the optimum formulation is located by performing salinity scans which varying the salinity and keeping all other parameters constant. To compare the hydrophilic/lipophilic balances of surfactants, one way is to determine their optimal salinities in a given O/W system. The higher the optimal salinity is, the more hydrophilic the surfactant is.

In this study, *n*-octane was chosen as oil to perform a salinity scan by varying the NaCl concentration with various systems composed of 1.8% surfactant and 2.7% 1-BuOH as co-surfactant at 50 °C and water–oil ratio (WOR) equal to 1. The surfactants were dissolved in 1-BuOH and diluted in deionized water. Once all components were introduced into the pipette, they were sealed under a nitrogen flow and placed at 50 °C for 10 minutes. They were then mixed three times at first and again after 1 h, 2 h and one night of equilibration at 50 °C. Observations of phase behavior were made after complete stabilization.

3 Results and discussion

3.1. Amphiphilic properties in aqueous systems

3.1.1. Solubility. Alkyl monoglycosides HHFA, HHFX, HHFG and HHFMan are not soluble in water at 0.01% wt, from room temperature to 83 °C. The 1% and 0.1% samples clearly show the presence of solid surfactant, which means that this is not a clouding phenomenon. Increasing temperature up to 83 °C has no effect on the solubility, which tends to indicate that the low solubility is due to the existence of a high Krafft temperature. High Krafft temperatures have been reported previously for alkyl-monosaccharides with alkyl chains longer than 12 carbons.[30]

The diglycoside HHFMalt is soluble in water at 0.1% wt, from room temperature to 83 °C. This means that no clouding phenomenon occurs in this temperature range. On the other hand, a 0.1% wt solution left during 3 days at 4 °C does not precipitate, which means that no Krafft temperature exists down to 4 °C due to an increased hydrogen bonding between water and disaccharide headgroups.[31] However, this is also a direct effect of the branched HHF chain which brings disorder into crystalline phases of surfactants and allows it to be soluble even at low temperatures. This property is a real advantage of the branched surfactants compared to their linear counterparts. In comparison, β-C_{10}Malt has a Krafft point of 26 °C and β-C_{14}Malt of 32 °C.[32–34] Both surfactants are not soluble at room temperature whereas HHFMalt is. At 1% wt, a phase separation between a viscous phase (liquid crystal) and a clear aqueous phase (L_1) is observed.

The volume of the liquid crystalline phase does not seem to vary when the temperature changes from room temperature to 83 °C, which tends to indicate a very low temperature-sensitivity of the aqueous phase behavior. This observation is in accordance with previous studies on this class of surfactants.[35–37]

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020
© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Table 3 Solubility limits of the glycosides surfactants at room temperature determined by HPLC/MS. Comparison with solubility data for the maltoside derivative from visual inspection

Surfactant	Polar head	Solubility limit	
		mmol L^{-1}	ppm
HHFA	Arabinose	0.0273	9.86
HHFX	Xylose	0.0865	31.18
HHFG	Glucose	0.0336	13.11
HHFMan	Mannose	0.0197	7.68
HHFMalt	Maltose	>1.81[a]	>1000[a]

[a] Formation of liquid crystal phase at 1 wt%.

The solubility limits of the monoglycosides at room temperature are given in Table 3 and were determined by HPLC/MS. There are approximately 2 orders of magnitude difference in solubility between the maltoside derivative and the other glycosides. The solubility limits of all the monoglycosides are in the same range and depend on conformation and hydrogen bonding effects. The mannose derivative seems to be the least soluble sample.

The solubility has also been investigated in 25 wt% NaCl solution. No sample is soluble, down to 0.01% wt, from room temperature to 83 °C. The results obtained are in agreement with the salting-out effect of NaCl already highlighted in case of octyl-glucoside[38–40] and dodecyl-maltoside.[41]

3.1.2. Surface tension. The surface tension is a key parameter to characterize the aqueous behavior of surfactants. The CMC determination in case of HHFMalt is presented in Fig. 1. The CMC values can be given with accuracy only for HHFMalt for which a sufficient number of points could be recorded. For the other samples, because of very low solubility limits, long equilibration times and instabilities during surface tension measurements, fewer points were recorded and only concentration ranges are given. The data are gathered in Table 4.

All samples reduce significantly the water surface tension. This means that all surfactants form micelles at concentrations below the solubility limit. It is difficult to discuss differences in hydrophilicity for the various polar heads, because of the very low solubilities and uncertainties in CMC determination, except for HHFMalt which is the most hydrophilic surfactant in this series. Nevertheless, the results show that its CMC is close to some of the monoglycosides. This is consistent with the fact that within a homogeneous series, the CMC value is most impacted by the lipophilic chain length, which is the same for all surfactants under study.[42] Some literature data on other sugar-based surfactants are collected in Table 5 for comparison. For these surfactants, the hydrophobic chains are linear and reliable CMC values are usually given for alkyl chains up to C_{12} because of insolubility issues afterwards.[31] The data marked with a footnote should be taken with caution because of non-soluble samples. It is interesting to notice the important

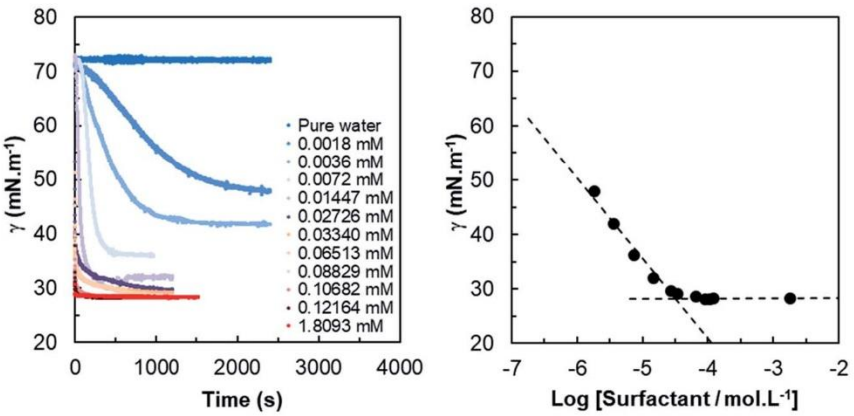


Fig. 1 (Left) Dynamic surface tension measurements as function of time for various concentrations of HHFMalt in aqueous media; (right) CMC determination for HHFMalt surfactant.

Table 4 Critical micellar concentrations (CMC) and surface tensions at CMC (γ_{CMC}) determined for the different surfactants studied by drop shape tensiometry

Surfactant	Polar head	CMC		γ_{CMC}, mN m^{-1}
		mmol L^{-1}	ppm	
HHFA	Arabinose (C_5)	0.0037–0.0060	1.34–2.15	27.3
HHFX	Xylose (C_5)	0.0101–0.0304	3.65–10.98	28.6
HHFG	Glucose (C_6)	0.0092–0.0336	3.58–13.11	27.1
HHFMan	Mannose (C_6)	0.0041–0.0196	1.61–7.68	27.2
HHFMalt	Maltose (C_6–C_6)	0.0298	16.49	28.3

© 2020 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

Publications
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Table 5 Literature data on critical micellar concentrations (CMC) and surface tensions at CMC (γ_{CMC}) for various sugar-based surfactants

Polar head	Surfactant	Chain length	CMC (mmol L^{-1})	γ_{CMC} (mN m^{-1})	Reference
Xylose (C_5)	5-*O*-Xylose monoester (α, β isomers)	C_{12}	0.041	28.9	43
		C_{14}[a]	0.015	36.0	43
		C_{16}[a]	0.022	41.0	43
Glucose (C_6)	β-D-Glucoside	C_8	25.0	30.1	44
		C_{10}	2.2	27.7	44
		C_{12}	0.19	39.4	44
		C_{12}	0.13	33.1	43
	α-D-Glucoside	C_{12}[a]	0.042	41.2	43
Maltose (C_6–C_6)	β-D-Maltoside	C_8	23.2	—	34
		C_9	6.50	—	34
		C_{10}	1.95	36.7	45
		C_{10}	2.19	—	34
		C_{12}	0.19	—	34
		C_{12}	0.15	35.3	45
		C_{12}	0.13	33.1	43
		C_{14}	0.0167	—	34
		C_{16}	0.00145	—	34
	α-D-Maltoside	C_{12}	0.12	35.9	43

[a] Turbid solutions close and above CMC.

anomeric effect for dodecylglucoside α and β, which does not occur for dodecylmaltoside. Overall, the CMC value found for HHFMalt (branched C_{15}) lies within the ones reported for the C_{14} and C_{16} derivatives. It is important to stress that the surface tension γ_{CMC} (mN m^{-1}) is lower for the farnesylglycosides compared to long chain linear *n*-alkyl-glucosides, which should indicate a better wetting ability.

In order to quantify the lipophilic contribution of the HHF carbon chain on the CMC, a linear correlation between the logarithm of the CMC with the linear alkyl chain length of *n*-alkyl-β-D-maltosides was made following the empirical equation of Klevens:[46,47]

$$\log(\mathrm{CMC}) = A - BN \quad (2)$$

Using this equation and the CMC of HHFMalt (0.0298 mmol L^{-1}), the value of a linear equivalent chain length of 13.5 carbons can be estimated for hexahydrofarnesyl (Fig. 2). Branching tends to increase the CMC due to unfavorable packing of branched alkyl chains into spherical or cylindrical micelles, which was shown by experimental measurements[48,49] and model predictions.[50] This effect on surfactant packing was found to be effective even for branching on the first carbons of the alkyl chains near the sugar polar head, which is in accordance with our results.[51–53]

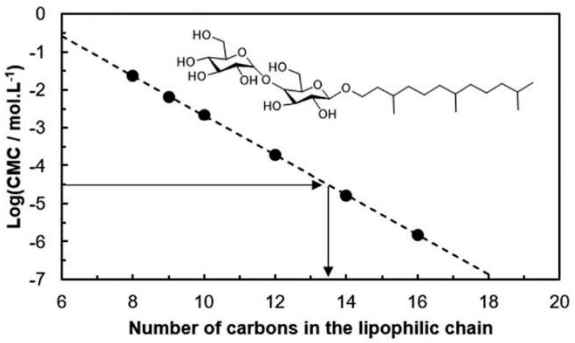


Fig. 2 Correlation between the logarithm of the CMC and the alkyl chain length for *n*-alkyl-β-D-maltosides.

The dynamic tension profiles on Fig. 1-left show an expected evolution with the concentration of surfactant. For the most diluted solutions (0.0018 mM to 0.0145 mM), the induction time is quite high and it decreases when the concentration increases. For concentrations close to or larger than the CMC, the surface tension at 0.06s is already considerably lower than the initial value (γ_0) of 72.8 mN m^{-1}. The dynamic surface tension decay can be also exploited to approximate the self-diffusion coefficient of surfactants in water. Indeed, the diffusion controlled adsorption $\Gamma(t)$ of surface active species at air/liquid interface is described by the Ward and Tordai equation.[54] For non-ionic surfactants, the decrease of the surface tension as a function of time $\gamma(t)$ has been evaluated from the classical Gibbs absorption equation[48,55,56] by two different asymptotic models for short and long times.[57–59]

$$\gamma(t) = \gamma_0 - 2RTC_0\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{for short times} \quad (3)$$

$$\gamma(t) = \gamma_{eq} + \frac{\Gamma_{eq}^2 RT}{2C_0\sqrt{\pi Dt}} \quad \text{for long times} \quad (4)$$

where R is the perfect gas constant (8.314 J mol^{-1} K^{-1}), T the temperature, C_0 the bulk surfactant concentration, t the time, D the diffusion coefficient of the surfactant and Γ_{eq} the equilibrated surface excess. Γ_{eq} has been evaluated to 2.6×10^{-6} mol m^{-2} from Fig. 1-right and it is comparable but slightly lower than the values obtained for *n*-dodecyl-β-D-maltoside (3.32×10^{-6} mol m^{-2}) referenced in the literature,[60] which was

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020
© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Table 6 Values of diffusion coefficients obtained from fitting dynamic surface tension curves with the Rosen model for various HHFMalt concentrations

C_0 (mmol L^{-1})	t_i (s)	t^* (s)	n	γ_{eq} (mN m^{-1})	$\gamma(t_i)$ (mN m^{-1})	Γ_i (10^6 mol m^{-2})	D (10^{10} m^2 s^{-1})
0.0145	25.6	43.8	2.45	32.1	63.2	1.08	1.7
0.0072	120.4	167.0	4.02	36.3	64.3	0.96	1.2
0.0036	180.5	335.3	2.13	41.4	65.5	0.83	2.3
0.0018	433.0	752.6	2.38	47.0	66.4	0.73	3.0

expected because of less dense packing due to the branching. By modifying the diffusion coefficient parameter, it is possible to fit the model with experimental data of dynamic surface tension $\gamma(t)$. By changing the surfactant bulk concentration, the model should suit the two previous experimental data sets, with slight changes in the diffusion coefficient as it appears to decrease slowly when surfactant concentration increases in case of *n*-octyl-β-D-glucoside.[61] The trends obtained in case of HHFMalt in water at 0.0072 and 0.0145 mmol L^{-1} confirm the previous statements and approximate the diffusion coefficient at 2.9×10^{-10} m^2 s^{-1} for a bulk concentration of 0.0072 mmol L^{-1} and 1.9×10^{-10} m^2 s^{-1} for 0.0145 mmol L^{-1} (Fig. 21 in ESI†).

The values obtained are comparable to the ones found in literature for the same class of monomeric surfactant[62] and logically higher than corresponding micelles for which a value of 7×10^{-11} m^2 s^{-1} has been calculated from NMR experiments with *n*-dodecyl-β-D-maltoside in D_2O solutions.[63,64]

Dynamic surface tension can be also fitted by an empirical equation according to Rosen model.[65–71] Rosen *et al.* divided the dynamic surface tension curves into four different regions: induction, rapid fall, meso-equilibrium and equilibrium toward surface tension. The model fits the experimental data well for the most common dynamic surface tension curves. Considering the surface tension of the solvent γ_0 and at equilibrium γ_{eq} obtained from experimental data, the surface tension at each time $\gamma(t)$ can be deduced from the following equation:

$$\gamma(t) = \gamma_{eq} + \frac{\gamma_0 - \gamma_{eq}}{1 + \left(\frac{t}{t^*}\right)^n} \quad (5)$$

where t^* and n are empirical constants which have the unity of time for t^* whereas n is a dimensionless number. The parameters t^* and n can be also used to infer some properties of the surfactant under study such as the diffusion coefficient.[72–75] By evaluating the surface tension at the induction time t_i defined by Rosen *et al.*[65] using this empirical equation, the surfactant solution can be treated as dilute and a linear Henry isotherm can be applied in conjunction with the short time approximation of the Ward and Tordai equation to deduce the diffusion coefficient having the surfactant concentration c_0 and surface tension at boundaries γ_0 and γ_{eq} as follows:

$$\gamma(t_i) - \gamma_0 = \left(\gamma_{eq} - \gamma(t_i)\right)\left(\frac{t_i}{t^*}\right)^n = -RTG_i \quad \text{with} \quad G_i = G(t_i) = 2c_0\sqrt{\frac{Dt_i}{\pi}} \quad (6)$$

The results obtained highlight a good fitting of the Rosen model with experimental dynamic surface tension curves for various HHFMalt concentrations (Fig. 3 and 22 in ESI†) as well as exhibiting diffusion coefficients in the same range as the one determined from short and long times approximation models (Table 6).

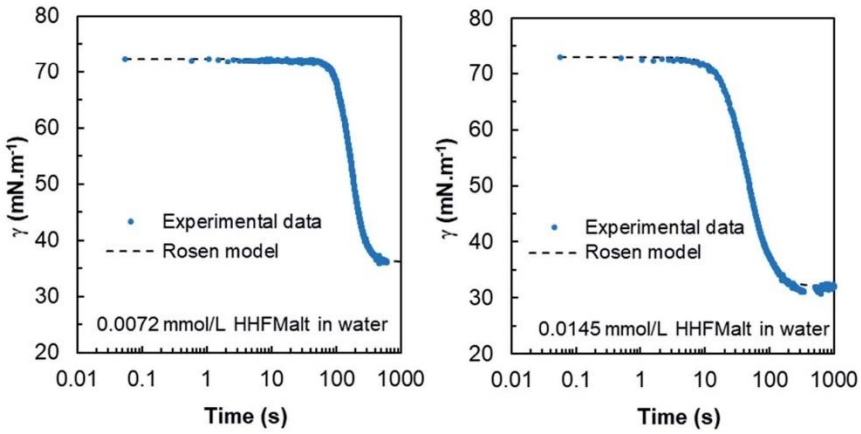


Fig. 3 Experimental dynamic surface tension curves *versus* Rosen model for 0.0072 and 0.0145 mmol L^{-1} HHFMalt concentrations below the CMC. t^* and n are obtained by minimizing the global error between experimental data with the Rosen model. The results for 0.0018 and 0.0036 mmol L^{-1} HHFMalt concentrations are displayed in Fig. 22 in ESI.†

© 2020 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

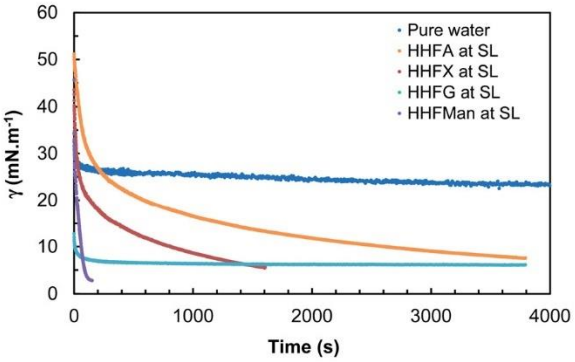


Fig. 4 Dynamic interfacial tensions *vs.* *n*-octane for the different surfactants under study except HHFMalt (drops come off before equilibrium for HHFX and HHFMan at solubility limit).

Table 7 Interfacial tensions water/*n*-octane γ_{OW} at different times

			γ_{ow} (mN m^{-1})	
Surfactant	Polar head	Concentration	at 100 s	at t_{max}
HHFA	Arabinose (C_5)	Solubility limit	21.9	7.6[a] (4000 s)
HHFX	Xylose (C_5)	Solubility limit	21.2	5.6[a] (1500 s)
HHFG	Glucose (C_6)	Solubility limit	7.3	6.1 (4000 s)
HHFMan	Mannose (C_6)	Solubility limit	4.2	2.9[a] (170 s)
HHFMalt	Maltose (C_6–C_6)	0.01% wt	<1	<1

[a] Non stabilized values.

3.2. Amphiphilic behavior in surfactant oil water (SOW) systems

3.2.1. Interfacial tension. The interfacial tension of the surfactant/octane/water system was studied. All surfactants reduce the *n*-octane/water interfacial tension as displayed by Fig. 4. The expected $IFT_{n\text{-octane/water}}$ value should be around 50 mN m^{-1},[76,77] which is what is measured at $t = 0$ s, but the equilibrium value reaches 23.2 mN m^{-1} because of the presence of impurities in the oil (95%).

Table 8 PIT-slope values of the different sugar-based surfactants under study

Surfactant	Polar head	dPIT/d*C* (°C/wt%)	dPIT/d*x* (°C)
HHFA	Arabinose (C_5)	−12.6	−55.4
HHFX	Xylose (C_5)	−15.3	−68.8
HHFG	Glucose (C_6)	−4.5	−21.8
HHFMan	Mannose (C_6)	−7.2	−34.1
HHFMalt	Maltose (C_6–C_6)	7.5	46.2

For HHFX and HHFMan, the drop comes off naturally before reaching equilibrium, indicating that interfacial tensions are lower than 1 mN m^{-1} which is the limit of the instrument. For HHFMalt at 0.01% wt, no measurement was possible because of drop coming off right from the beginning of the experiment. Table 7 recaps the values of interfacial tensions *vs.* *n*-octane. To compare all the glycosides derivatives, a value at 100 s is given, as an indication of the individual diffusion of surfactants at the interface.

3.2.2. PIT-slope characterization. To measure their hydrophilicities, the PIT-slope values of the different sugar-based surfactants have been determined. The gradual addition of a second surfactant "S_2" increases or decreases the PIT of the reference system, allowing the evaluation of its true hydrophilic–lipophilic balance and its ranking against a series of well-defined nonionic and ionic surfactants. When the PIT increases, S_2 is more hydrophilic than $C_{10}E_4$, and *vice versa*. The PIT varies linearly as a function of the added surfactant S_2, expressed as a weight percentage or a molar fraction. The slope of the PIT *vs.* the concentration of the added surfactant is denoted dPIT/d*C* or dPIT/dx_2 depending on whether the weight or the molar fraction is used for the *X* axis. The results are displayed in Fig. 5 and Table 8.

HHFMalt is the most hydrophilic surfactant because of its disaccharide head. This result confirms previous CMC and solubility experiments for which the HHFMalt surfactant has been defined as the most hydrophilic. Among the monosaccharide derivatives, the ones derived from hexoses (HHFG

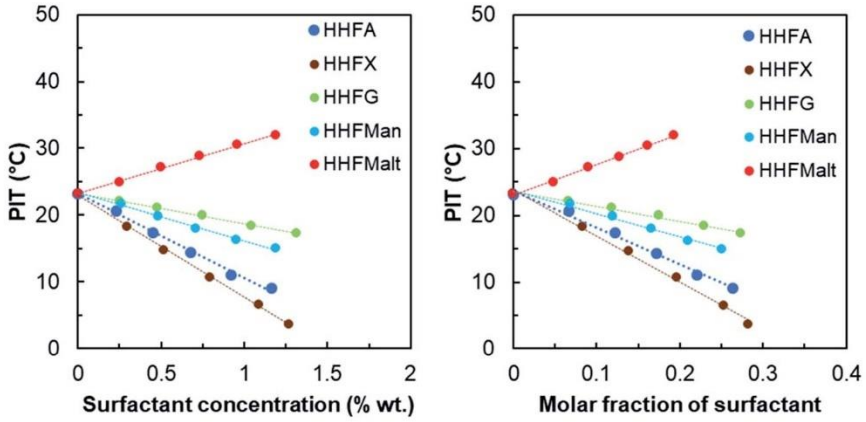


Fig. 5 (Left) PIT variation of the reference system as function of the sugar-based surfactant concentration; (right) PIT variation of the reference system as function of the sugar-based surfactant molar fraction.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020
© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

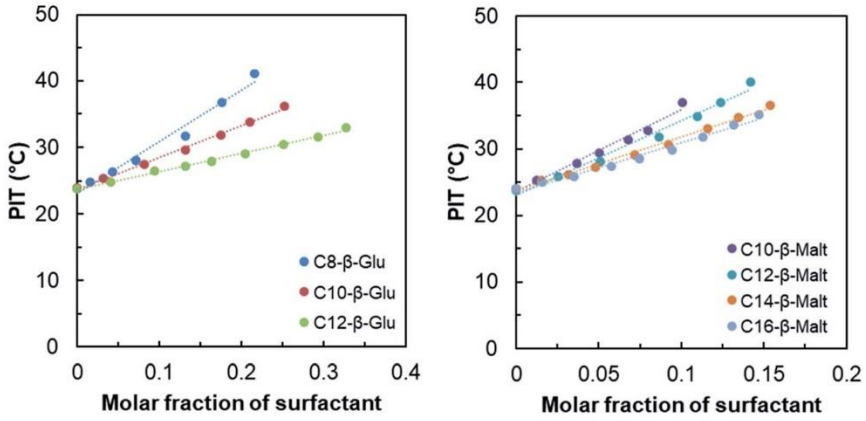


Fig. 6 PIT variation of the reference system as function of the *n*-alkyl-β-D-glucoside (left) and the *n*-alkyl-β-D-maltoside (right) surfactants molar fraction.

and HHFMan) are more hydrophilic than the ones derived from pentoses (HHFA and HHFX). Glucose appears to be more hydrophilic than mannose and arabinose more hydrophilic than xylose, which shows again that the sugar conformation has a great influence on its polarity. Indeed, the more isolated hydroxyl groups are, the higher the hydrophilicity of the surfactant is, due to favorable hydrogen bonding with water.[78] It is the case for HHFA, which is more hydrophilic than HHFX due to hydroxyl groups 3 and 4 in equatorial and axial positions, compared to two equatorial positions for xylose. The same considerations hold for HHFG, which is more hydrophilic than HHFMan due to hydroxyl group 2 in equatorial position.

In order to compare the HHF surfactants with linear surfactants and to establish the effect of branching, the PIT-slope values of well-defined *n*-alkyl-β-D-glucosides and *n*-alkyl-β-D-maltosides were quantified. Fig. 6 shows the PIT-slope of *n*-alkyl-glucosides and *n*-alkyl-maltosides.

As expected, the PIT-slope values obtained for *n*-alkyl-glucoside and maltoside surfactants are in accordance with their linear carbon tail lengths. The increase of the length of alkyl chain from 8 to 12 diminishes the hydrophilicity of the surfactants and the PIT-slope decreases linearly, as shown in Fig. 7.

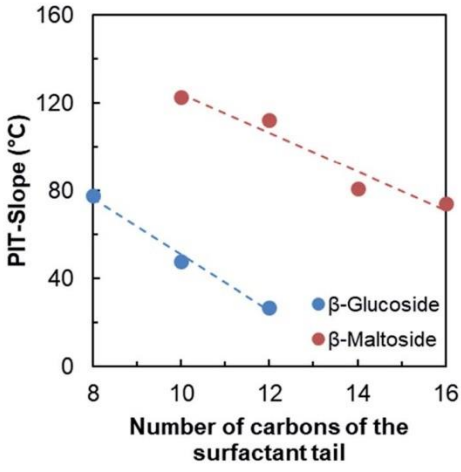


Fig. 7 Evolution of the PIT-slope values with the number of carbons of the surfactant tail for *n*-alkyl-β-D-glucoside and *n*-alkyl-β-D-maltoside surfactants.

Linear fit from Fig. 7 can be used to estimate the "equivalent linear chain length" of the HHF tail. In both cases, the PIT-slope values of the HHF surfactants are lower than those measured for the linear corresponding surfactants and the data was extrapolated. Using *n*-alkyl-glucosides correlation, the approximate value is 15.7 carbons, whereas it is 18.8 when the *n*-alkyl-maltosides results are used.

These values should not be compared to the one obtained from CMC experiments, because in the PIT-slope experiments, the alkyl chain interacts with the oil phase. In the same vein, previous studies have highlighted the hydrophobic influence of the ramification of the surfactant tail, which decreases the optimum salinity of SOW system.[79] The fact that the PIT-slope correlation gives different values of equivalent surfactant chain length in case of glucosides and maltosides can be linked to possible differences of partition coefficients.

Determining the PIT-slope values of these surfactants allows classifying them among other conventional surfactants already characterized by the method and especially the C_iE_j surfactants.[26,27,80,81] Results displayed in Fig. 8 highlight that HHFMalt has a hydrophilicity between $C_{12}E_6$ and $C_{12}E_7$, whereas the HHFG is between the $C_{12}E_3$ and $C_{12}E_4$. This figure stresses again that the type of sugar used as polar head has a huge influence on the hydrophilicity. Indeed, the HHFMan is found to be equivalent to the $C_{12}E_2$.

In the same way, it is possible to determine the equivalent number of ethoxylated group to one glucoside or maltoside unit by comparison of the linear alkyl β-glucosides and maltosides to the C_iE_j surfactants. The trend of the PIT-slope values of $C_{12}E_j$ with the number of ethoxylated groups can be described by a second degree polynomial relation (Fig. 9). Using this correlation with nC_{12}-β-glucoside and maltoside, the hydrophilicity contribution of one glucoside unit is equivalent to 5.9 ethoxylated groups, whereas a maltoside unit is equivalent to 8.3 ethoxylated groups.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

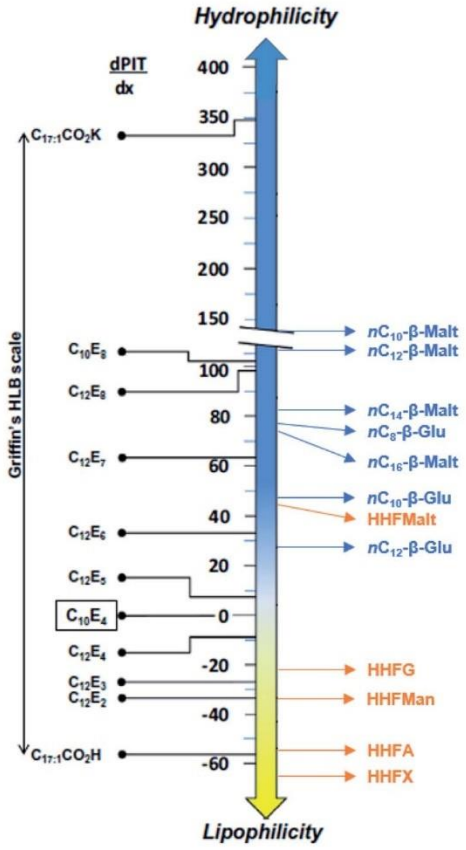


Fig. 8 The PIT-slope scale used for the classification of C_iE_j and sugar-based surfactants.

The different PIT-slope values of sugar-based surfactants can be also useful to determine their Preferred Alkane Carbon Number (PACN), which is the linear alkane that gives a WIII microemulsion system with the surfactant at 25 °C without salt or alcohol. The PACN is also a parameter of the normalized HLD equation, defined by Salager *et al.*, which describes the phase behavior of SOW systems to reach the optimum formulation.[82–84] As described in the literature,[85] the PIT-slope can be linked to the HLD equation, and so to the PACN, by the relation below:

$$\frac{\mathrm{dPIT}}{\mathrm{d}x} = \frac{(\mathrm{PACN}_1 - \mathrm{PACN}_2)\tau_1}{(\tau_1 + x(\tau_2 - \tau_1))^2} \rightarrow_{x\to 0} \frac{\mathrm{PACN}_1 - \mathrm{PACN}_2}{\tau_1} \quad (7)$$

$$\text{with } \tau = \frac{c_t}{k} \text{ and } \mathrm{PACN} = \frac{\sigma}{k}$$

where PACN_1 and τ_1 are the parameters of the normalized HLD for the reference surfactant $C_{10}E_4$. x, PACN_2 at τ_2 are respectively the molar fraction and the parameters of the normalized HLD for the added surfactant.

As the parameters of the reference surfactant PACN_1 and τ_1 are known ($\mathrm{PACN}_1 = 8.2$ and $\tau_1 = 0.31\ °C^{-1}$),[85] the different PACN of sugar-based surfactants can be calculated (Table 9). Values of PACN are inversely proportional to the PIT-slope values. The negative values of PACN for a surfactant indicate that a polar oil is needed to get a three phase behavior at 25 °C without salt and alcohol. The high values of PACN indicate a lipophilic surfactant that needs very long alkanes to get a WIII behavior. Liquid alkanes at 25 °C range from pentane to hexadecane, and only HHFG reaches theoretically the optimum formulation with an alkane (pentadecane) at 25 °C without salt.

Table 9 PIT-slope values and the corresponding PACN of sugar-based surfactants under study

Surfactant name	dPIT/dx (°C)	PACN
HHFA	−55.4	25.4
HHFX	−68.8	29.5
HHFG	−21.8	15.0
HHFMan	−34.1	18.8
HHFMalt	46.2	−6.1
nC$_8$-β-Glu	77.8	−15.9
nC$_{10}$-β-Glu	47.8	−6.6
nC$_{12}$-β-Glu	27.0	−0.8
nC$_{10}$-β-Malt	123.0	−29.9
nC$_{12}$-β-Malt	112.2	−26.6
nC$_{14}$-β-Malt	80.7	−16.8
nC$_{16}$-β-Malt	74.3	−14.8

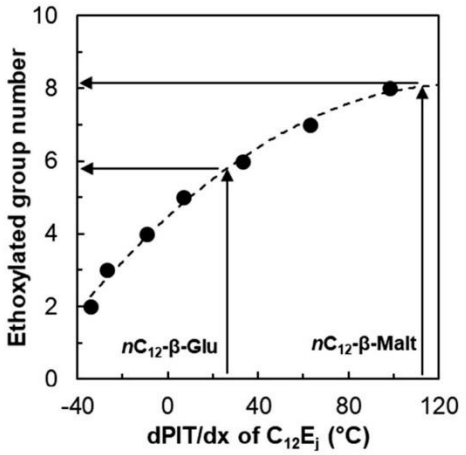


Fig. 9 Evolution of the PIT-slope values of $C_{12}E_j$ with the number of ethoxylated groups of the surfactant.

3.2.3. Salinity scans. In order to study the behavior of HHF surfactants in oil/water systems towards salinity, equilibrated scans have been performed at 50 °C using *n*-octane as model oil and adding 1-butanol as cosurfactant (2.7% wt). The phase behaviors have been observed at equilibrium and are shown in the ESI (Fig. 23–28†).

All monosaccharide surfactants form Winsor II systems at 50 °C, whatever the salinity, which means that the affinity of these surfactants is higher for the oil phase, even if the aqueous phase does not contain electrolyte. For instance, the most lipophilic compound, HHFX, is soluble neither in water nor in oil, and oil droplets are observed on the pipette wall (Fig. 23 in ESI†). This is consistent with the negative PIT-slope values and the very low water solubility of these compounds.

HHFMalt, a hydrophilic surfactant following the PIT-slope criteria, changes from a Winsor I system at 0% wt NaCl to a Winsor III system from 5 to 15% wt NaCl. Equal amounts of oil and water are solubilized in the middle-phase microemulsion at

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020
© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

a salinity around 12% wt NaCl, which can be identified as the "optimal salinity". The APG SL26 (commercial $C_{12-16}Glu_{1.3}$) exhibits the same behavior using the same co-surfactant (Fig. 28 in ESI†). These results prove that sugar-based surfactant are really interesting for formulating WIII microemulsion systems along a wide range of salinity, which can be a real benefit for enhanced oil recovery applications for example. This ternary phase behavior confirms also the PIT-slope, CMC and solubility measurements exposed previously by identifying HHFMalt as the most hydrophilic surfactant.

4 Conclusions

Five novel sugar surfactants prepared from bio-based hexahydrofarnesol have been evaluated as regards to their water solubility, surface and interfacial tension, amphiphilicity and ternary phase behavior in *n*-octane/water systems. Only the disaccharide (maltose) derivative is significantly soluble (>0.1 wt%) in deionized water whereas the water solubility of monosaccharide derivatives is lower than 50 ppm which might be a limitation for certain industrial applications. This study reveals that the hexahydrofarnesyl chain must be coupled with di- or poly-saccharides to achieve a high water solubility and to provide surfactants with well-balanced amphiphilicity.

Despite their poor water-solubility, all sugar-based surfactants strongly reduce the surface tension of water even at very low concentrations (<20 ppm). In addition, the PIT-slope measurements allowed assessing their true amphiphilicities which are consistent with the known hydrophilicity of the sugar heads. As expected, the HHFMalt surfactant was found to be the most hydrophilic in this series. The PIT-slope of this surfactant is in agreement with its phase behavior in the HHFMalt/*n*-octane/water ternary system. The equivalent linear carbon chain of the HHF tail, as well as the equivalent ethoxylated group number of sugar head, have also been approximated by this method.

In *n*-octane/water with 1-butanol as co-surfactant, HHFMalt forms Winsor III-type systems over a wide salinity range, whereas the monosaccharides form only Winsor II-type systems whatever the salinity. Thanks to this particular behavior, HHFMalt can be well suited for some enhanced oil recovery processes.

In the same way, to valorize monosaccharide derivatives, it would also be worthwhile to combine them with more water soluble surfactants (ionic ones or shorter alkyl chains for instance) to investigate possible synergistic formulations.

Conflicts of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements

The authors would like to thank TOTAL for financing this work and for allowing its publication. Chevreul Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, Région Nord-Pas de Calais and FEDER are also acknowledged for supporting this work. We are deeply grateful to M. Christian Dur who performed the solubility, phase behavior, surface and interfacial tension experiments, and to Ms. Leoni Koller who performed some of the PIT-slope experiments during her Master internship.

References

1 H. T. Boehme AG, A process for the production of sulphuric acid esters of glucosides, Patent GB, 384230, 1932.
2 H. T. Boehme AG, Improvements in or relating to liquids or plastic preparations for the treatment of fibrous materials, Patent GB, 393769, 1933.
3 D. Balzer and H. Luders, *Nonionic surfactants: alkyl polyglucosides*, Taylor & Francis, 2000.
4 C. Baron and T. E. Thompson, *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.*, 1975, **382**, 276–285.
5 A. Kiyoshi, F. Tadaaki, H. Kunizo, O. Hiroshi and T. Shinji, Process for producing alkyl glycoside, *JP Pat.*, 04308599, 1992.
6 H. Luders, Process for the preparation of alkyloligoglycosides, *US Pat.*, 4866165A, 1989.
7 M. Biermann, K. Hill, W. Wuest, R. Eskuchen, J. Wollmann, A. Bruns, G. Hellmann, K.-H. Ott, W. Winkle and K. Wollmann, Process for the production of surface active alkyl glycosides, *US Pat.*, 5374716A, 1990.
8 H.-D. Doerfler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1997, **36**, 2527.
9 O. J. Rojas, C. Stubenrauch, L. A. Lucia and Y. Habibi, *Interfacial properties of sugar-based surfactants*, AOCS Press, 2009, pp. 457–480.
10 M. K. Matsson, B. Kronberg and P. M. Claesson, *Langmuir*, 2004, **20**, 4051–4058.
11 G. Bognolo, *Techniques de l'ingénieur*, 2013, **2**, J2265.
12 G. Dass, R. Tyagi and N. Kumar, *J. Surf. Sci. Technol.*, 2015, **31**, 156–163.
13 W. von Rybinski and K. Hill, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 1328–1345.
14 Z. Jeirani, B. Mohamed Jan, B. Si Ali, I. M. Noor, C. H. See and W. Saphanuchart, *Ind. Crops Prod.*, 2013, **43**, 6–14.
15 M. Santa, G. Alvarez-Jürgenson, S. Busch, P. Birnbrich, C. Spindler and G. Brodt, in *SPE Enhanced Oil Recovery Conference*, Society of Petroleum Engineers, Kuala Lumpur, Malaysia, 2011.
16 S. Iglauer, Y. Wu, P. Shuler, Y. Tang and W. A. Goddard, *Colloids Surf., A*, 2009, **339**, 48–59.
17 T. Gaudin, H. Lu, G. Fayet, A. Berthauld-Drelich, P. Rotureau, G. Pourceau, A. Wadouachi, E. Van Hecke, A. Nesterenko and I. Pezron, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2019, **270**, 87–100.
18 Y. Queneau, S. Chambert, C. Besset and R. Cheaib, *Carbohydr. Res.*, 2008, **343**, 1999–2009.
19 Q. Zhang, Y. Li, Y. Song, J. Li and Z. Wang, *Colloids Surf., A*, 2018, **538**, 361–370.
20 M. Bourrel and C. Chambu, *Soc. Pet. Eng. J.*, 1983, **23**, 327–338.
21 R. S. Schechter and M. Bourrel, *Microemulsions and related systems: formulation, solvency, and physical properties*, ed. M. Dekker, 1988.

© 2020 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

22 International Renewable Energy Agency, *Renewable Energy Statistics*, 2017, 52.
23 N. S. Renninger and D. J. Mcphee, Fuel compositions comprising farnesane and farnesane derivatives and method of making and using same, *US pat.*, US7399323B2, 2008.
24 P. P. Peralta-Yahya, F. Zhang, S. B. del Cardayre and J. D. Keasling, *Nature*, 2012, **488**, 320–328.
25 S. Queste, J. L. Salager, R. Strey and J. M. Aubry, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **312**, 98–107.
26 J. F. Ontiveros, C. Pierlot, M. Catté, V. Molinier, J.-L. Salager and J.-M. Aubry, *Colloids Surf., A*, 2014, **458**, 32–39.
27 J. F. Ontiveros, C. Pierlot, M. Catté, V. Molinier, J.-L. Salager and J.-M. Aubry, *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, **448**, 222–230.
28 A. Pizzino, V. Molinier, M. Catté, J. F. Ontiveros, J.-L. Salager and J.-M. Aubry, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 4527–4538.
29 P. A. Winsor, *Trans. Faraday Soc.*, 1948, **44**, 376.
30 R. G. Laughlin, *The Aqueous Phase Behaviour of Surfactants*, Academic Press, San Diego, 1994.
31 C. Stubenrauch, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2001, **6**, 160–170.
32 C. A. Ericsson, O. Söderman and S. Ulvenlund, *Colloid Polym. Sci.*, 2005, **283**, 1313–1320.
33 R. A. Salkar, H. Minamikawa and M. Hato, *Chem. Phys. Lipids*, 2004, **127**, 65–75.
34 W. J. De Grip and P. H. M. Bovee-Geurts, *Chem. Phys. Lipids*, 1979, **23**, 321–335.
35 B. J. Boyd, C. J. Drummond, I. Krodkiewska and F. Grieser, *Langmuir*, 2000, **16**, 7359–7367.
36 V. Vill, H. M. von Minden, M. H. J. Koch, U. Seydel and K. Brandenburg, *Chem. Phys. Lipids*, 2000, **104**, 75–91.
37 H. M. von Minden, K. Brandenburg, U. Seydel, M. H. J. Koch, V. Garamus, R. Willumeit and V. Vill, *Chem. Phys. Lipids*, 2000, **106**, 157–179.
38 P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**, 4038–4040.
39 P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 3824–3826.
40 P. Mukerjee and C. C. Chan, *Langmuir*, 2002, **18**, 5375–5381.
41 L. Zhang, P. Somasundaran and C. Maltesh, *Langmuir*, 1996, **12**, 2371–2373.
42 *Sugar-Based Surfactants: Fundamentals and Applications*, ed. C. Carnero Ruiz, CRC Press, 2008.
43 G. Garofalakis, B. S. Murray and D. B. Sarney, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **229**, 391–398.
44 K. Shinoda, T. Yamaguchi and R. Hori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1961, **34**, 237–241.
45 M. J. Rosen and S. B. Sulthana, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **239**, 528–534.
46 H. B. Klevens, *J. Phys. Colloid Chem.*, 1948, **52**, 130–148.
47 H. B. Klevens, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1953, **30**, 74–80.
48 M. J. Rosen and J. T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*, Wiley, Hoboken, N.J., 4th edn, 2012.
49 J. A. Molina-Bolívar and C. C. Ruiz, in *Sugar-Based Surfactants*, CRC Press, 2008, pp. 80–123.
50 T. Gaudin, P. Rotureau, I. Pezron and G. Fayet, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, **55**, 11716–11726.
51 H. Minamikawa and M. Hato, *Chem. Phys. Lipids*, 2005, **134**, 151–160.
52 F. Nilsson, O. Söderman and I. Johansson, *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, **203**, 131–139.
53 S. Matsumura, K. Imai, S. Yoshikawa, K. Kawada and T. Uchibori, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 1991, **40**, 709–714.
54 A. Ward and L. Tordai, *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 453–461.
55 P. C. Hiemenz and P. C. Hiemenz, *Principles of colloid and surface chemistry*, ed. M. Dekker, New York, 1986, vol. 188.
56 J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, 1st edn, 1961, pp. 343–450.
57 J. Eastoe, J. S. Dalton, P. G. A. Rogueda, E. R. Crooks, A. R. Pitt and E. A. Simister, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **188**, 423–430.
58 V. B. Fainerman, A. V. Makievski and R. Miller, *Colloids Surf., A*, 1994, **87**, 61–75.
59 C.-H. Chang and E. I. Franses, *Colloids Surf., A*, 1995, **100**, 1–45.
60 C. J. Drummond, G. G. Warr, F. Grieser, B. W. Ninham and D. F. Evans, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 2103–2109.
61 F. Nilsson, O. Söderman and I. Johansson, *Langmuir*, 1996, **12**, 902–908.
62 A. J. M. Valente, M. Nilsson and O. Söderman, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **281**, 218–224.
63 Q. Yang, Q. Zhou and P. Somasundaran, *Colloids Surf., A*, 2007, **305**, 22–28.
64 Q.-Q. Yang, Q. Zhou and P. Somasundaran, *J. Mol. Liq.*, 2009, **146**, 105–111.
65 Xi Yuan and M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.*, 1988, **124**, 652–659.
66 M. J. Rosen and X. Y. Hua, *J. Colloid Interface Sci.*, 1990, **139**, 397–407.
67 X. Y. Hua and M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.*, 1991, **141**, 180–190.
68 M. J. Rosen, Z. H. Zhu and X. Y. Hua, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1992, **69**, 30–33.
69 T. Gao and M. J. Rosen, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1994, **71**, 771–776.
70 T. Gao and M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.*, 1995, **172**, 242–248.
71 M. J. Rosen and L. D. Song, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **179**, 261–268.
72 L. K. Filippov, *J. Colloid Interface Sci.*, 1994, **163**, 49–60.
73 L. K. Filippov, *J. Colloid Interface Sci.*, 1994, **164**, 471–482.
74 L. K. Filippov and N. L. Filippova, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **178**, 571–580.
75 L. K. Filippov, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **182**, 330–347.
76 B.-Y. Cai, J.-T. Yang and T.-M. Guo, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, **41**, 493–496.
77 T. Al-Sahhaf, A. Elkamel, A. Suttar Ahmed and A. R. Khan, *Chem. Eng. Commun.*, 2005, **192**, 667–684.
78 Z. Mosapour Kotena, R. Behjatmanesh-Ardakani and R. Hashim, *Liq. Cryst.*, 2014, **41**, 784–792.
79 C. E. Hammond and E. J. Acosta, *J. Surfactants Deterg.*, 2012, **15**, 157–165.
80 G. Lemahieu, J. F. Ontiveros, V. Molinier and J. Aubry, *IOR 2019 – 20th European Symposium on Improved Oil Recovery*, Pau, France, 2019.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020
© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

81 G. Lemahieu, J. F. Ontiveros, V. Molinier and J.-M. Aubry, *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, **557**, 746–756.
82 J. L. Salager, J. C. Morgan, R. S. Schechter, W. H. Wade and E. Vasquez, *Soc. Pet. Eng. J.*, 1979, **19**, 107–115.
83 J.-L. Salager, A. M. Forgiarini and J. Bullón, *J. Surfactants Deterg.*, 2013, **16**, 449–472.
84 J.-L. Salager, A. M. Forgiarini, L. Márquez, L. Manchego and J. Bullón, *J. Surfactants Deterg.*, 2013, **16**, 631–663.
85 J. F. Ontiveros, C. Pierlot, M. Catté, J.-L. Salager and J.-M. Aubry, *Colloids Surf., A*, 2018, **536**, 30–37.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Publications

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Colloids and Surfaces A 601 (2020) 124786

Contents lists available at ScienceDirect

Colloids and Surfaces A

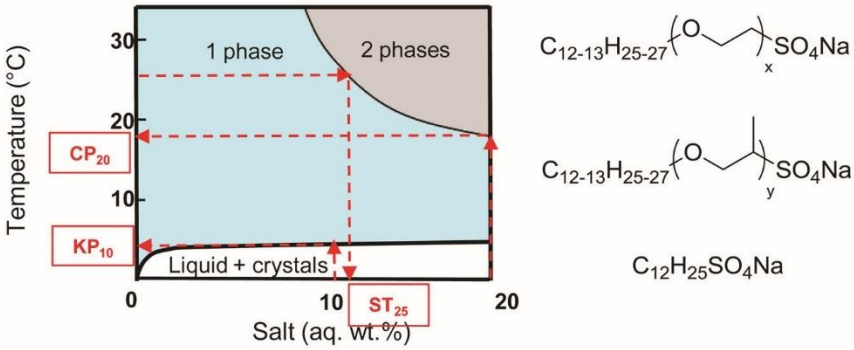
journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa

Amphiphilicity and salt-tolerance of ethoxylated and propoxylated anionic surfactants

Estelle Illous, Jesús F. Ontiveros*, Guillaume Lemahieu, Raphael Lebeuf, Jean-Marie Aubry*

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181– UCCS –Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Alkyl ether sodium sulfate
Salt tolerance
Cloud temperature
Krafft temperature

ABSTRACT

The aqueous solubility of anionic surfactants is generally limited by their Krafft point. However, the insertion of non-ionic spacers such as ethoxy or propoxy groups between the alkyl chain and the anionic head is known to improve the water solubility of these surfactants in pure water or in the presence of electrolytes. In this work, the amphiphilicity of a series of ethoxylated or propoxylated sulfate surfactants is assessed by the PIT-slope method. Then, the phase behavior of these surfactants in concentrated aqueous solutions of NaCl or $CaCl_2$ is investigated and compared with that of the typical nonionic ($C_{12}EO_7$) and ionic (SDS) surfactants. Surprisingly, sodium dodecyl sulfate presents a cloud point at high salinities and temperatures. Adding ethoxy or propoxy groups greatly enhances the resistance to electrolytes due to the "disordered" structure of non-ionic spacers that hinders crystallization, leading to Krafft point under 0 °C. Increasing the number of hydrophilic ethoxy groups increases the salt tolerance in contrast with the decrease observed with the slightly hydrophobic propoxy groups. Finally, the salt effect of $CaCl_2$ and $Ca(NO_3)_2$. are compared pointing out the salting-out effect of Cl^- and showing a weak salting-in effect of Ca^{2+} on nonionics and its strong interaction with sulfate anionic function.

1. Introduction

Anionic and nonionic surfactants are widely employed in end-use products, but their functional properties are generally weakened and eventually lost in hard or highly saline water. Actually, most aqueous solutions of surfactants are not salt-tolerant and precipitate or separates into two phases in the presence of concentrated electrolytes [1]. However, many applications areas such as detergency, personal care or petroleum extraction require surfactants that are salt-tolerant in a wide temperature range.

* Corresponding authors.
E-mail addresses: jesus.ontiveros@centralelille.fr (J.F. Ontiveros), jean-marie.aubry@centralelille.fr (J.-M. Aubry).

https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124786
Received 26 December 2019; Received in revised form 24 March 2020; Accepted 26 March 2020
Available online 08 April 2020
0927-7757/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

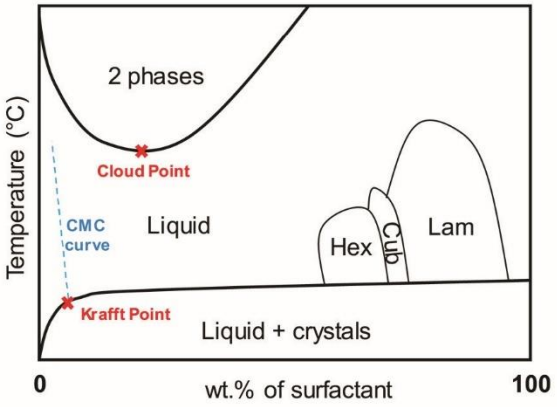


Fig. 1. Schematic representation of binary phase diagram of a polyethoxylated nonionic surfactant in water [2,15].

The solubility of *anionic surfactants* in water is generally limited by their Krafft temperature *i.e.* the melting point of hydrated surfactant crystals [2]. Strictly speaking, the Krafft point corresponds to the intersection of the CMC curve and the Krafft boundary [3]. As shown in Fig. 1, above the CMC, the temperature of the Krafft boundary attains a plateau and remains almost constant [2]. Therefore, an approximate value of the Krafft temperature is currently determined by measuring the transition between the solid and the liquid regions at an arbitrary concentration, often 1 wt.%, of surfactant [2]. By extension, the term "Krafft temperature" will refer here after to the temperature at which an aqueous solution of surfactant precipitates.

When anionic surfactants are in the presence of salts, their phase behavior changes [4,5]: their Krafft temperature, and thus their water-solubility, increases or decreases depending on the nature of the electrolyte [2,6–8]. The salt tolerance of a given anionic surfactant is mainly governed by the strength of the interaction between the anionic group and the cation which can be rationalized by the Collin's law of "matching water affinities". According to this theory, two oppositely charged ions will associate to form inner sphere ion pairs if they have the same water affinity, *i.e* the same hydration type. Therefore, small cations and anions with high charge density, the so-called kosmotropes, will strongly associate, even if they are highly hydrated. Large cations and anions with low charge density, the so-called chaotropes, both weakly hydrated, will also form strong ion pairs because the hydration water is easily expelled. In contrast, the kosmotrope/chaotrope ions interaction is not favored to form close ion pairs [9,10]. Vlachy et al. applied Collin's theory to colloidal systems and proposed a classification of chaotrope and kosmotrope anionic surfactants head groups, the small carboxylate being a strong kosmotrope whereas the large sulfate and sulfonate being typical chaotropes [11,12]. Although sulfate and sulfonate surfactants have approximatively the same water affinity, molecular dynamic simulation shows that cations are "closer" in the case of a sulfate head which promotes precipitation of the ion pair [13].

Regarding the *polyethoxylated nonionic surfactants,* their solubility in water is driven by ether functions which establish hydrogen bonding with water. Increasing temperature decreases hydration of EO groups, leading at a phase separation or lower consolute temperature (LCT), called the cloud point (CP). The higher the number of EO groups or the shorter the alkyl chain, the higher the cloud point [14]. Most polyethoxylated nonionic surfactants do not exhibit a Krafft point since it is below the freezing temperature of water. However, those with long alkyl chain (C_{16} and C_{18}) and with a number of ethoxy groups higher than 7 exhibit both a cloud point and a Krafft point. Increasing the alkyl chain length increases the Krafft point as for ionic surfactants [15]. Nonionic surfactants are known to be much less sensitive to salt compared to anionic surfactants, nevertheless their solubility and cloud point are also influenced by the presence of anions and cations due to the changes in the water activity [16–20].

According to Hofmeister, ions can be classified as salting-in agents when they increase the water-solubility of organic compounds, and as salting-out agents when they decrease it [21]. The evolution of the cloud point of nonionic surfactants in the presence of a given salt allows to point out its salting-in or salting-out effect [19,22,23]. Schott studied a series of technical grade polyethoxylated nonionic surfactants including Brij and Triton X-100 in the presence of various salts [16,24]. According to this work, the evolution of the cloud point of a nonionic surfactant in the presence of salts correspond to the cumulative effect of each individual ion. Each ion is characterized by a cloud point shift value, taken nitrate as reference, corresponding to its ability to modify it. The main conclusion is that anions have a stronger effect than cations on the cloud point and follow the trend of the Hofmeister series: $SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > NO_3^- > I^- > SCN^-$, sulfate anion being the more salting-out and thiocyanate the more salting-in. The interpretation made is that the salting-in anions act as chaotropes favoring the hydration of ethoxylated surfactants by breaking the structure of water and that the salting-out anions act as kosmotrope with the opposite effect [16,24]. Small cations H^+, Ag^+, Li^+ and all di-valent and tri-valent cations act as salting-in ions because they bind to polyoxyethylene moiety, whereas Na^+, K^+, and Cs^+ act as salting-out ions because they do not complex with ether groups but they decrease the activity of water by competing for available water molecules [16,24].

A synergistic effect has been pointed out by mixing anionic surfactants with ethoxylated nonionics, increasing the resistance to electrolytes [1,25,26]. These results have guided the design of nonionic/anionic surfactants in the hope of cumulating the strong hydrophilicity of anionic polar head and the salt resistance of the ethylene oxide groups. Indeed, most nonionic/anionic surfactants, i.e. alkyl ether sodium sulfates have Krafft points below 0 °C [27] and they occasionally exhibit cloud points, but only in the presence of concentrated electrolytes and at high temperature [28]. For instance, Skauge et al. have shown that the water-solubility of ethoxylated anionic surfactants in brine increases significantly from a certain number of ethoxy groups [29]. Apart from these enhanced properties to salt resistance, the addition of an intermediate polarity group like propoxy between the alkyl chain and the hydrophilic head (anionic or ethoxylated) increases drastically the solubilisation of oils containing polar groups without alcohols cosurfactants and diminish the formation of liquid crystals [30].

Due to the practical importance of the aqueous solubility of surfactants in the presence of salts, many studies have been conducted during the last decades. Most of them concern the determination of the so-called "optimal salinity" of the Surfactant/Oil/Water systems (SOW), which is a crucial information for enhanced oil recovery since it provides ultra-low interfacial tension between the crude oil and the aqueous phase [31–33]. On the other hand, several works investigated the precipitation of ionic and nonionic surfactants in the presence of salts [1,25,29,34]. However, these results are not comparable because experiments were performed under different conditions, and there is not a quantitative classification of the different polar head groups regarding their salt-tolerance.

The first aim of this work is to assess the amphiphilicity, *i.e.* the effective hydrophilic/lipophilic balance of alkyl ether sodium sulfate, using the PIT-slope method [35,36]. The second objective is to study and rationalize the salt-tolerance of several dodecyl surfactants with different polar head groups (ionic, nonionic or both, pure or technical grade). The salt-tolerance is quantified in the presence of NaCl and $CaCl_2$ at different temperatures in order to establish a ranking of these surfactants at 5 wt.%. This concentration was chosen as an average value between the concentration used in shampoos and detergents (up to 30 wt.%) and in enhanced oil recovery (lower than 1 wt.%) [37]. The influence of salts on the cloud point of a well-defined nonionic surfactant, namely $C_{12}EO_7$, is first investigated. Then, we focus on alkyl ether (polyethoxylated or propoxylated) sodium sulfates in order to assess the individual salt-effect of Cl^-, Na^+ and Ca^{2+} ions.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Publications
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Table 1
Suppliers and purities of studied surfactants.

Surfactant	Structure	Supplier	Purity (%)
Heptaethylene glycol monododecyl ether ($C_{12}EO_7$)	$C_{12}H_{25}(O)_7OH$	TCI	> 95
Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	Acros	99
Marlinat 242/70	$C_{12}H_{25}(O)_{2.5}SO_4Na$	Sasol	90
Enordet J071	$C_{12\text{-}13}H_{25\text{-}27}(O)_7SO_4Na$	Shell	26
Alfoterra 123 – 4S-90	$C_{12\text{-}13}H_{25\text{-}27}(O)_4SO_4Na$	Sasol	89
Enordet J771	$C_{12\text{-}13}H_{25\text{-}27}(O)_7SO_4Na$	Shell	30
Alfoterra 123 – 9S-90	$C_{12\text{-}13}H_{25\text{-}27}(O)_9SO_4Na$	Sasol	90
Enordet J13131	$C_{12\text{-}13}H_{25\text{-}27}(O)_{13}SO_4Na$	Shell	27

2. Experimental

2.1. Chemicals

NaCl (99.8 %), $CaCl_2.2H_2O$ (≥ 99.0 %) and $Ca(NO_3)_2.4H_2O$. (≥ 99.0 %) were received from Fischer Scientist, Fluka and Sigma Aldrich respectively. 20 wt.% of stock solutions of each salt were prepared using milliQ water (18.2, filtered with a TT apparatus). Well-defined surfactants (sodium laurate, sodium dodecyl sulfate / SDS, sodium dodecyl sulfonate, and sodium monododecyl phosphate) were used as received and provided by Acros, Alfa Aesar and TCI respectively. The technical grade surfactants, provided by Sasol and Shell, were used by adjusting the concentration to the desired value (Table 1).

2.2. Methods

2.2.1. Krafft Temperature and cloud point

Surfactant solutions in brine were prepared by introducing 5 aq. wt. % of the surfactant under study in an aqueous stock solutions with 20 wt.% of various salts i.e. NaCl, $CaCl_2$, $NaNO_3$ or $Ca(NO_3)_2$. The Krafft temperature or the cloud point of the surfactants solutions have been measured at different salt concentration to obtain a curve representing the temperature at which the surfactant precipitates (Krafft temperature) or separates into two phases (cloud point). The salt concentration was reduced by adding the required amount of an aqueous solution of surfactant at 5 wt.%. The Krafft temperature was determined by increasing the temperature and corresponds to the temperature at which the solution of precipitated surfactant became totally soluble under stirring. The cloud point was determined by decreasing the temperature and corresponds to the temperature at which the turbid solution becomes perfectly clear. Both were measured with a maximum uncertainty of 0.5 °C.

2.2.2. PIT-slope method

A sample containing water (m_w = 4.250 g), octane (m_o = 4.250 g) and the reference surfactant $C_{10}E_4$ (m_{s1} = 0.263 g, 3.0 wt.%) was prepared in a 20 mL vial (d = 2.5 cm, h = 5.5 cm). The system was hand-shaken during a few seconds and left to equilibrate at room temperature. Then the heating-cooling cycle was performed under continuous stirring at 500 rpm. The sample was firstly maintained for 10 min at initial temperature (about 12 °C below the phase inversion temperature or PIT) and then subjected to two heating–cooling cycles at a linear rate of 1 °C/min with a HUBER Ministat 125 as a temperature controller. The conductivity and temperature were simultaneously measured by a Radiometer Analytical CDM 210 conductimeter fitted with a CDC741 T platinized probe. The real time record of the data was obtained by the software Labview 7.1 National Instruments platform. Then the same experiment was repeated in the presence of increasing amounts of the studied surfactant noted S_2 while the concentration of $C_{10}E_4$ was always adjusted to 3.0 wt.%. Eq. 1 defines S_2 surfactant molar fraction in the surfactant mixture.

$$x_2 = \frac{mS2/MW_2}{mS1/MW_1 + mS2/MW_2} \quad (1)$$

Finally, the profiles of conductivity *versus* temperature were obtained and the phase inversion temperature was calculated by the parallel tangent method described elsewhere [38].

3. Results and discussion

Anionic surfactants including a nonionic spacer between the hydrophobic tail and the polar head such as $C_{12}EO_jSO_4Na$ and $C_{12}PO_jSO_4Na$ exhibit certain characteristics of ionic surfactants and nonionic surfactants. In a first step the amphiphilicity of these surfactants is assessed in aqueous solution free of salt. Then, the influence of sodium and calcium salts on the Krafft point and the cloud point of these surfactants are investigated and compared to those of the parent nonionic and anionic surfactants $C_{12}EO_7$ and SDS.

3.1. Amphiphilicity of alkyl ether sulfates

The amphiphilicity of the alkyl ether sodium sulfate surfactants reported in Table 1 was determined according to the PIT-slope method [35,36]. This method is based on the shift of the Phase Inversion Temperature (PIT) of a reference SOW system (3% $C_{10}E_4$/n-Octane/ 0.01 M $NaCl_{(aq)}$) when increasing amount of a second surfactant S_2 is added. The phase inversion is detected by monitoring the conductivity of the stirred ($C_{10}E_4$ + S_2)/n-Octane/0.01 M $NaCl_{(aq)}$ system under study throughout two heating-cooling cycles. The gradual addition of a second surfactant S_2 increases or decreases the PIT of the reference system, allowing the evaluation of its true Hydrophilic-Lipophilic Balance and its ranking against a series of well-defined nonionic and ionic surfactants. When the PIT increases, S_2 is more hydrophilic than $C_{10}E_4$, and vice-versa. The PIT varies linearly as a function of the added surfactant S_2, expressed as a weight percentage or a molar fraction. The slope of the PIT vs. the concentration of S_2 is denoted dPIT/dC or dPIT/dx_2 depending on whether the weight or the molar fraction is used for the X-axis. The linear fit is better with non-ionic surfactants (R^2 = 0.99) than with ionic-surfactants (R^2 = 0.95) due to the non-ideal behavior of $C_{10}E_4$/ionic surfactant mixtures. One consequence of this non-ideality is that, when S_2 is an ionic surfactant, there is a maximum concentration beyond which the emulsion always remains O/W even when the temperature is further increased. The PIT-slope values can be related to the parameters used in the Hydrophilic Lipophilic Deviation (HLD) model proposed by Salager that describes the influence of the main formulation variables (temperature, salinity, oil hydrophobicity, co-surfactant) on the phase behavior of SOW systems at equilibrium and on the type of emulsion obtained after stirring [39,40].

Fig. 2a and b show the evolution of the PIT values when adding different ethoxylated or propoxylated anionic surfactants. The PIT-slope data for SDS and $C_{12}EO_7$ are plotted for comparative purposes, and as expected, SDS shows a much higher hydrophilicity than $C_{12}EO_7$ (dPIT/dx and dPIT/dC are higher for SDS). The surfactant characteristic parameter (σ or Cc) intrinsically defines the contribution of the surfactant to the Hydrophilic Lipophilic Deviation (HLD) equation. SDS and $C_{12}EO_7$ have a "σ" coefficient of -2.6 and -0.9, respectively. The negative sign indicates that they bring hydrophilic contributions to the HLD value of the system. The fact that SDS has a much more negative value than $C_{12}EO_7$ indicates that SDS is more hydrophilic, in agreement with the higher PIT-slope value of SDS.

As can be seen on Fig. 2a and b and Table 1 all surfactants are more hydrophilic than $C_{10}E_4$ except $C_{12\text{-}13}\text{-}PO_9SO_4Na$ that induces a decrease of the PIT of the reference system. The ranking between the studied

© 2020 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

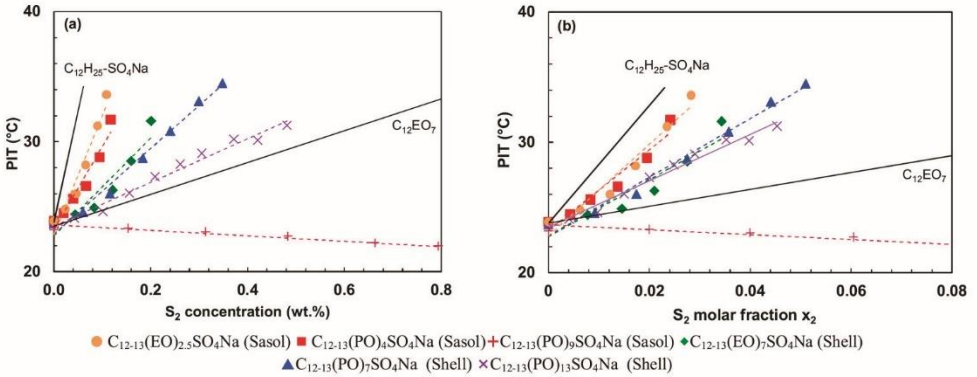


Fig. 2. Phase inversion temperature (PIT) of the 3% $C_{10}E_4$/n-Octane/0.01 M $NaCl_{(aq)}$ system at $f_w = 0.5$ on increasing amount of the surfactant S_2 expressed either in weight concentration **(a)** or inmolar fraction **(b)**. ● $C_{12-13}(EO)_{2.5}SO_4Na$ (Sasol) ■ $C_{12-13}(PO)_4SO_4Na$ (Sasol) + $C_{12-13}(PO)_9SO_4Na$ (Sasol) ◆ $C_{12-13}(EO)_7SO_4Na$ (Shell), ▲ $C_{12-13}(PO)_7SO_4Na$ (Shell) ×$C_{12-13}(PO)_{13}SO_4Na$ (Shell).

surfactants is almost similar for both scales. Although the molar values are preferred to the weight values for the physicochemical rationalization, the approximate composition of the technical grade surfactants provides only an average value of their molar weights. For each supplier separately, the measured PIT-slopes are consistent with the molecular structures, *i.e.* the increase in the number of propoxy groups diminishes the PIT-slopes compared to the SDS value. For the samples from Sasol, increasing the propoxy groups from 4 to 9 diminishes the dPIT/dC value from 63.9 °C to -3 °C. For the $C_{12-13}(PO)_{13}SO_4Na$ sample from Shell the dPIT/dC is 16.8 °C, a consistent value compared to 32.9 °C for the surfactant with 7 propoxy groups. Our results confirm the tendency already reported in literature for Sasol and Seppic surfactants. Witthayapanyanon et al. [41] compared 4 surfactants $C_xPO_yEO_zSO_4Na$ and they found that increasing the number of propoxy groups from 3 to 8 diminished their hydrophilicity as the surfactant characteristic parameter (σ or Cc) in the HLD model passes from -1.77 to -0.78. Salager et al. reported a change from -1.43 to 1.21 when the number of propoxy groups passes from 6 to 14 in the $C_{12}PO_yEO_2SO_4Na$ [30,42]. The shift from negative to positive values of "σ" increasing the number of propoxy groups indicates their lipophilic contribution to the surfactant.

However, when technical grade surfactants from different suppliers are compared, the rationalization of the influence of structural groups is less obvious. Indeed, approximate formulas given by the suppliers actually correspond to a complex mixture of oligomeric surfactants as well as unreacted or partially reacted chemicals (starting alcohols, polyethylene- or polypropylene- glycol, non-sulfated surfactants, etc…) as stated by Salager et al. in a review about extended surfactants [30]. Moreover, the differences in the alkyl chain (linear, branched, mixture) depending on the starting alcohol are extremely important [30,43–45] and changes the surfactant amphiphilicity. This issue is particularly well illustrated by comparing the two surfactants C_{12-13}-$(EO)_7SO_4Na$ and C_{12-13}-$(PO)_7SO_4Na$ (both from Shell). According to their structures, the PIT-slope for the ethoxylated surfactant should be higher than the propoxylated one, when in fact they are almost similar. It should be noted that for all surfactants, except C_{12-13}-$(PO)_9SO_4Na$, the PIT-slope values are positive and there is a limiting concentration of the second surfactant that cannot be exceeded, because the emulsion retains its initial O/W morphology when raising the temperature. For C_{12-13}-$(PO)_9SO_4Na$ the system can be inversed no matter the added concentration, contrary to results published until now for ionic surfactants with similar alkyl chains [36,46]. The negative PIT-slope value for this surfactant suggests the presence of significant amount of a fairly hydrophobic amphiphile as impurity that drastically influences its behavior at the interface. The most likely possible impurities are non-sulfated propoxylated alcohol and, to a lesser extent, the starting alcohol [30,47]. These unexpected results show, once again, the necessity of having an objective measure of the true amphiphilicity of industrial surfactants rather than relying on their HLB values usually calculated from their approximate molecular formula.

3.2. Salt tolerance of well-defined C_{12} surfactants

In order to highlight differences and to give a ranking of polar head groups, the salt-tolerance of surfactants has been measured at 25 °C (ST_{25}). Furthermore, the Krafft temperature without salt (KP_0) or with 10 wt.% of salt (KP_{10}) and the cloud point at 20 wt.% of salt (CP_{20}) have been determined in the same way (cf. Fig. 3).

3.2.1. Salt tolerance of anionic surfactants

3.2.1.1. Krafft temperature of anionic surfactants

The Krafft temperature of technical grade surfactants is usually determined at 1 wt.% [2] and corresponds to the temperature at which a precipitated surfactant become a micellar solution. As pointed out in the introduction, in this work, we used 5 wt.%. as concentration of the surfactants. It can be observed, by comparing the Krafft temperature of surfactants obtained from the literature at 1 wt.% and those measured at 5 wt.% (Table 3), that the latest are higher (*i.e.* 20.5 °C vs. 17 °C for SDS [48] and 35 °C vs. 25 °C for sodium laurate) as expected. When higher concentration of surfactant is used, the solubilisation temperature increases. At 25 °C and 5 wt.%, sodium laurate, sodium dodecyl

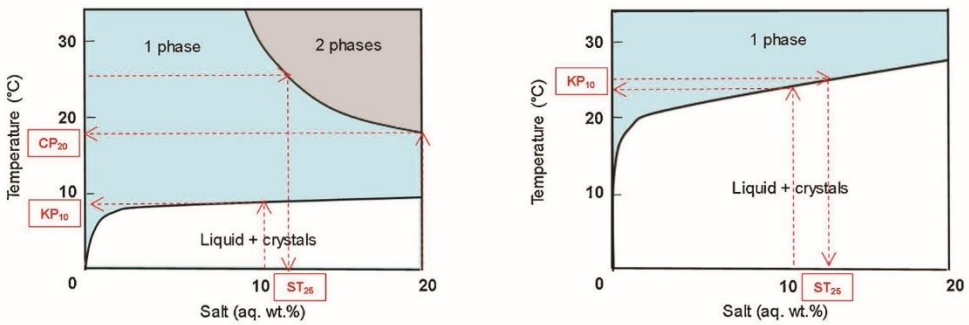


Fig. 3. General schemes representing the measured experimental values. Left: nonionic or ethoxy- propoxylated anionic surfactant. Right, anionic surfactant.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Publications
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

sulfonate and sodium monododecyl phosphate are not entirely soluble in water.

The precipitation of ionic surfactants below the CMC can be described as the strongly temperature-dependent equilibrium occurring between the hydrated surfactant crystals ($NaDS_{(s)}$) and the water-soluble monomeric surfactant ($Na^+_{(aq)} + DS^-_{(aq)}$). Above the CMC, as it is the case in this study, a second equilibrium exists between the monomeric surfactants and the micelles ($Na^+_\beta DS^-_{(mic)}$). These equilibriums can be seen through the following equations:

Below the CMC

$$Na^+_{(aq)} + DS^-_{(aq)} \leftrightarrow NaDS_{(s)} \quad (2)$$

Above the CMC

$$Na^+_{(aq)} + DS^-_{(aq)} \leftrightarrow NaDS_{(s)} \quad (3)$$

$$\beta Na^+_{(aq)} + DS^-_{(aq)} \leftrightarrow Na^+_\beta DS^-_{(mic)} \quad (4)$$

Where Na^+ is the surfactant counter-ion and "β" the fraction of anionic surfactant monomers in the micelles to which such a counterion is bound [51]. When the temperature is higher than T_{Krafft}, only equilibrium 4 takes place. However, when a cation is added, it interacts with the water soluble monomers and displaces the equilibrium occurring between the crystals and the monomers and/or replace the sodium at the micelles surface [26,51].

3.2.1.2. Salt effect on Krafft temperature of SDS

For anionic surfactants, increasing the concentration of salts acting as salting-out agents, increases the Krafft temperature [2,7]. Therefore, to have a clear overview of the salt tolerance of surfactants, it is necessary to consider simultaneously the salt and the temperature effects. Fig. 4a shows the effect of NaCl and $CaCl_2$ on the Krafft temperature and the cloud point of two typical ionic and non-ionic surfactants, namely SDS and $C_{12}EO_7$, respectively.

As can be seen on Fig. 4a, and as expected from previous works [7,52], the addition of Na^+ and Ca^{2+} do not have the same effect on the Krafft temperature of the SDS. As in our experimental conditions SDS is more concentrated (5 wt.%) than the 1 wt.% data reported in the literature [52,53], the temperatures of the solubility boundaries are higher. The addition of NaCl to the system modify the equilibrium described by Eq.s 2 and 3, diminishing the CMC [54] by screening the charges. A sharp increase in viscosity starting at 7.5 % NaCl, when the solubility boundary is reached, indicates the conversion of spherical micelles into wormlike micelles. In that sense, Berr et al. [55] indicate that the aggregation number of SDS (0.05 M/1.4 wt.%) passes from 54 without salt to 989 at 0.5 M (2.9 wt.%) NaCl and Hayashi et al. [56] reported that rodlike micelles of SDS are present at concentrations of NaCl higher than 0.45 M.

When the NaCl concentration exceeds 14 %, the (solid + liquid) phase gives two liquid phases above the Krafft point border, with a surfactant-rich upper phase above a salt-rich lower phase. This phase behavior is somewhat analogous to the cloud point phenomenon occurring with polyethoxylated nonionic surfactants. Cloud points have already been barely reported for anionic [57] and cationic surfactants [58,59] on addition of salts with a hydrophobic counterion as sodium tosylate [59]. The clouding phenomena has been also reported for SDS [60] and sodium dodecyl benzene sulfonate [61] in presence of tetra-*n*-butyl ammonium, but also for tetra-*n*-butyl ammonium dodecyl sulfate alone [62]. The increase of the micelles sizes when the NaCl concentration rises results from charges screening. The electrostatic repulsion of charged head groups diminishes gradually and the packing parameter increases. Therefore, spherical micelles became rodlike micelles, producing the observed viscosity increases. Eventually, the increase of temperature desolvates enough the ionic heads to causes a phase separation. Shinoda et al. [63] suggested that, in this case, the aggregation number is "infinite": micelles evolve to a liquid surfactant rich phase as reported for the $(C_{12}E_1SO_4)_2Ca$ by adding $CaCl_2$.

In contrast to Na^+, the divalent cation Ca^{2+} significantly increases the Krafft temperature, even at very low concentrations (< 2 wt.%). Such differences result from the interaction of Ca^{2+} with two DS anions to form insoluble salt (as represented by the Eq. 5) but also because Ca^{2+} can partially replace the sodium at the surface of the micelles (Eq. 6)

$$2DS^-_{(aq)} + Ca^{2+}_{(aq)} \leftrightarrow CaDS_{2(s)} \quad (5)$$

$$\beta' Ca^{+2}_{(aq)} + Na^+_\beta DS^-_{(mic)} \leftrightarrow Ca^{+2}_{\beta'} DS^-_{(mic)} + \beta Na^+_{(aq)} \quad (6)$$

The dimer $CaDS_2$ requires a higher temperature than SDS to be solubilized. Indeed, the Krafft temperature (1 wt.%) of pure calcium dodecyl sulfate is 50 °C [27,64]. When the temperature reaches the Krafft temperature value of the $CaDS_2$ the increases of the solubility temperature is less pronounced. Additional $CaCl_2$ produces solid $CaDS_2$ but when the "solubility" boundary is reached, the calcium electrostatic binding to the micelles is clearly favored. Analogous to the NaCl effect, the more concentrated solutions of $CaCl_2$ (> 12.5 wt.%) produce two phases behavior when the solid solubilizes.

3.2.2. Salt tolerance of polyethoxylated nonionic surfactants

3.2.2.1. Krafft temperature and cloud point of nonionic surfactants

The aqueous solution of $C_{12}EO_7$ at 5 wt.% does not show any Krafft point. Its dodecyl chain does not allow the crystallization phenomena occurring with longer chains [15]. This surfactant exhibits a cloud point at 63.9 °C, close to reported values in the literature [48,65]. At this particular temperature, hydrogen bonds between the ethers and the water molecules are no longer sufficient to ensure the miscibility of surfactant with water. The micelle size increases from spherical to rodlike and the intermicellar interaction causes the separation of a surfactant rich phase from water [66,67].

3.2.2.2. Salt effect on cloud point of $C_{12}EO_7$

According to the results shown in Fig. 4b, both NaCl and $CaCl_2$ decrease the cloud point of $C_{12}EO_7$, which highlight their salting-out properties. However, the two chlorides salts have not the same salting out strength. At 20 wt.% of NaCl, the cloud point of $C_{12}EO_7$ is 26.3 °C and at the same weight of $CaCl_2$ it is 45.5 °C (Table 2). Even if the concentration of the salts is expressed in weight percentage (molecular

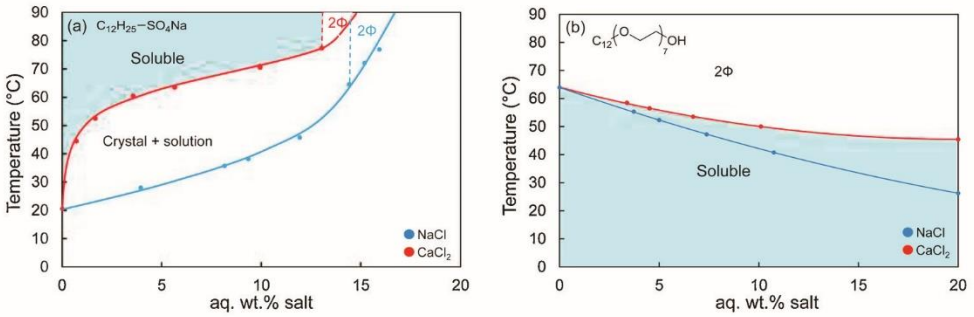


Fig. 4. Phase diagrams of aqueous solutions of surfactants at 5 wt.% showing the influence of NaCl (●) and of $CaCl_2$ (●) on the Krafft temperature and the cloud point of SDS (a) and $C_{12}EO_7$ **(b)**. Blue areas indicate the one-phase regions in which the surfactants are completely soluble into the aqueous solution of $CaCl_2$. The 2Φ regions indicate the presence of two liquid phases at equilibrium.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Table 2
Cloud Point, salt-tolerance towards NaCl and $CaCl_2$ at 25 °C and PIT-slopes of the studied surfactants.

Surfactant	Structure	CP_0 (°C)	ST_{25} (wt.%)		CP_{20}(°C)		$\frac{dPIT}{dC}$ (°C/wt.%)	$\frac{dPIT}{dx_2}$(°C)
			NaCl	$CaCl_2$	NaCl	$CaCl_2$		
$C_{12}EO_7$	$C_{12}H_{25}(O)_7OH$	63.9	> 20	> 20	26.3	45.5	11	63
SDS	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	> 90	2.0	< 0.5	–	–	188	499
Marlinat 242/70	$C_{12}H_{25}(O)_{2.5}SO_4Na$	> 90	9.9	9.4	< 0	< 0	91.3	351
Enordet J071	$C_{12\text{-}13}H_{25\text{-}27}(O)_7SO_4Na$	> 90	19.7	> 20	24.7	53.0	37.5	218
Alfoterra 123 – 4S-90	$C_{12\text{-}13}H_{25\text{-}27}(O)_4SO_4Na$	> 90	5.8	2.5	< 0	< 0	63.9	310
Enordet J771	$C_{12\text{-}13}H_{25\text{-}27}(O)_7SO_4Na$	> 90	4.4	1.7	< 0	< 0	32.9	225
Alfoterra 123 – 9S-90	$C_{12\text{-}13}H_{25\text{-}27}(O)_9SO_4Na$	> 90	3.4	0.3	< 0	< 0	−2.1	−18.8
Enordet J13131	$C_{12\text{-}13}H_{25\text{-}27}(O)_{13}SO_4Na$	> 90	2.2	< 0.1	< 0	< 0	16.8	178

CP_0: Cloud point measured at 5 wt.% of surfactant without salt.
CP_{20}: Cloud point measured at 5 wt.% of surfactants and 20 wt.% of salt.
ST_{25}: maximum wt.% of salt without precipitation at 25 °C (a value higher than 20 wt.% of salt means that the surfactant is completely soluble at this salt concentration).

weight of NaCl is twice as low as $CaCl_2$), it is possible to conclude that sodium salt has a higher salting-out power than calcium salt. On molar basis, the tendency remains.

This behavior has already been observed by Schott et al. for technical grade nonionic surfactants [16,24,68]. Their results showed that Ca^{2+} has a positive effect on the solubility of nonionic surfactant since it is able to complex the ether linkages of polyethoxylated surfactants, increasing their cloud point.

Actually, for the deca(ethylene glycol) octylphenol Schott et al. found cloud point shift values of -10.5 °C, +2 °C and −6 °C for Cl^-, Ca^{2+} and Na^+, respectively. These values pointed out the ability to decreases (negative values) or to increase (positive values) the cloud point and quantifying their salting-out and salting-in properties. The observed decrease of cloud point adding $CaCl_2$ to $C_{12}EO_7$ is due to the kosmotrope Cl- which promotes the water self-association diminishing the hydration of $C_{12}EO_7$. The anion effect is stronger than the cation effect [16]. In the case of NaCl, Na^+ does not complex the ether group but as Cl^-, it decreases the cloud point. These results verify that the salting-out or salting-in strength of a salt corresponds to the sum of the effect of each ion.

3.2.3. Salt tolerance of alkyl ether sulfate surfactants

Since the 70's, these surfactants are widely studied and used in formulations since they cumulate some advantages of anionic (good foaming properties) and nonionic surfactants (weak sensivity toward cations). They are often present into personal and home care products [69,70] like sodium lauryl ether sulfate (SLES) and also in enhanced oil recovery formulations [71–74] like alkyl propoxylated sulfate and long chain ethoxylated alkyl sulfates. As shown first by Shinoda et al., the introduction of nonionic spacers such as EO or PO groups decreases significantly the Krafft temperature of sodium and calcium salts [52,75]. In addition of being soluble at low temperature unlike SDS, propoxylated sulfate surfactants also present good detergency properties since their CMC is lowered when the number of nonionic moiety increases [42,76].

3.2.3.1. Salt effect on the aqueous behavior of ethoxylated and propoxylated sulfates

The Krafft temperature of all ethoxylated and propoxylated sodium dodecyl sulfates studied are below 0 °C. The temperature decreases compared to the "reference" SDS (KP = 20.5 °C at 5 wt.%) upon addition of OE or PO groups as previously reported in the literature [52,75]. By adding NaCl or $CaCl_2$, no Krafft temperature was observed but, from a certain amount of salt, the solubility of these surfactants decreases by increasing the temperature as shown in Fig. 5. Two phases are then observed and this behavior is similar to the cloud point phenomena of nonionic surfactants (Fig. 4b). The alkyl ether sulfate surfactants are therefore sensitive to dehydration because of their ether functions. Fig. 5 shows the salt tolerance of weakly (2.5) or highly (7) ethoxylated and propoxylated sodium dodecyl sulfates.

In absence of salt, grafting a sulfate ionic head onto C_iEOj surfactants vanishes the cloud point by increasing the water-affinity of the surfactant. Thus, $C_{12}EO_7$ exhibits a cloud point of 63.9 °C, whereas C_{12}-

Table 3
Krafft temperature and salt-tolerance of a serie of anionic surfactant towards NaCl and $CaCl_2$.

Surfactant	Structure	Purity (%)	CMC (wt.%)	KP_0 (°C)	ST_{25} (aq. wt.% of salt)		KP_{10}(°C)	
					NaCl	$CaCl_2$	NaCl	$CaCl_2$
Sodium laurate	$C_{11}H_{23}$-COONa	98	0.556 (25 °C) [49]	35	–		60	> 90
Sodium dodecyl sulfonate	$C_{12}H_{25}$-SO_3Na	99	0.272 (40 °C) [50]	38	–		55	> 90
SDS	$C_{12}H_{25}$-SO_4Na	> 98	0.236 (25 °C) [48]	20.5	2.0	< 0.5	40	62
Sodium monododecyl phosphate	$C_{12}H_{25}$-PO_4Na_2 $C_{12}H_{25}$-PO_4HNa	Mixture	–	30	–		> 90	> 90

KP_0: Krafft temperature measured at 5 wt.% of surfactant without salt.
KP_{10}: Krafft temperature measured at 5 wt.% of surfactant and 10 wt.% of salt.
ST_{25}: maximum wt.% of salt without precipitation at 25 °C.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

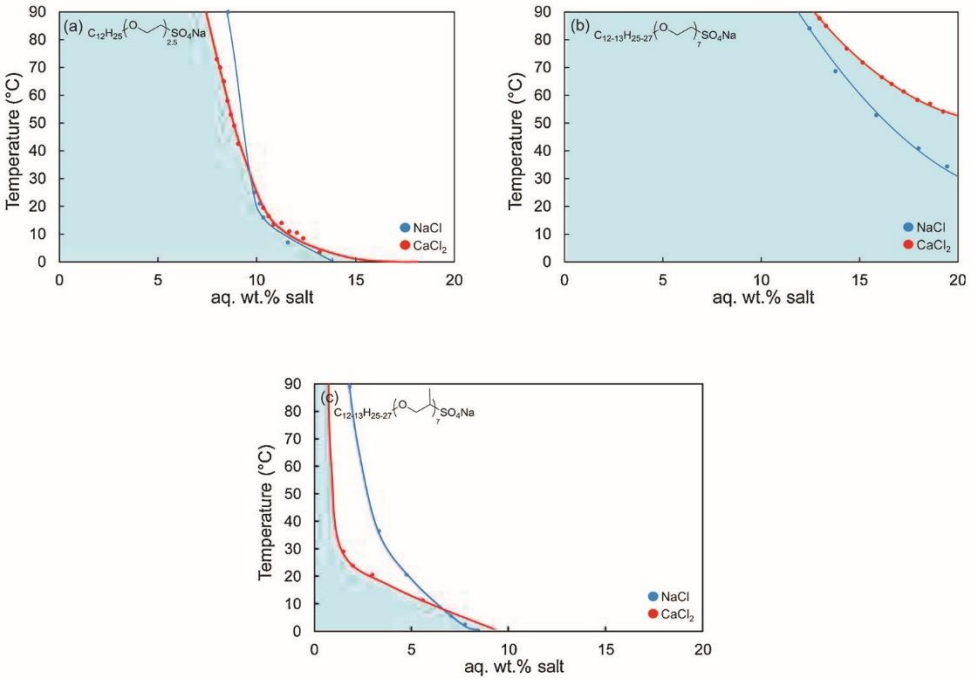


Fig. 5. Influence of NaCl (●) and $CaCl_2$ (●) on the cloud point of ethoxylated and propoxylated sulfates surfactants at 5 wt.%. **a)** $C_{12}(EO)_{2.5}SO_4Na$ **(b)** $C_{12}(EO)_7SO_4Na$, **(c)** $C_{12}(PO)_7SO_4Na$. Blue area indicates the zone in which the surfactant is completely soluble into the aqueous solution of $CaCl_2$.

$_{13}(EO)_7SO_4Na$ and $C_{12-13}(PO)_7SO_4Na$ do not show any cloud point below 90 °C. For ethoxylated or propoxylated anionic and nonionic surfactants, the higher the salting-out concentration, the lower the cloud point [16,24,77]. The comparison of $C_{12}EO_7$ (Fig. 4b) and $C_{12-13}(EO)_7SO_4Na$ (Fig. 5b), which have almost the same alkyl chain, allows to highlight the effect of the nonionic/anionic structure on the salt tolerance. The $C_{12-13}(EO)_7SO_4Na$ surfactant is much more salt tolerant (towards both NaCl and $CaCl_2$) than the corresponding nonionic $C_{12}EO_7$. It has the advantage to be water - soluble in a broader range of salt concentrations and temperatures than $C_{12}EO_7$. When $C_{12}EO_7$ is compared to $C_{12-13}(PO)_7SO_4Na$, the salt resistance is higher for the propoxylated anionic surfactant just at low concentrations of NaCl and $CaCl_2$ (2% and 1%, respectively), where higher temperatures are reached without clouding phenomena. However, at higher concentrations of salt, $C_{12}EO_7$ is more salt-resistant than $C_{12-13}(PO)_7SO_4Na$. The water affinity of PO in presence of sulfate is lower than EO groups alone and its decrease when the salting out concentration is higher.

By comparing the salt tolerance of the three dodecyl sulfates at 25 °C, it is obvious that the introduction of nonionic spacers increases the NaCl tolerance and even more the $CaCl_2$ tolerance for $C_{12-13}(EO)_7SO_4Na$. Indeed, according to the results of Table 2, $C_{12}EO_7SO_4Na$ remains totally soluble at room temperature, even at 20 wt.% of NaCl and $CaCl_2$. In the case of $C_{12-13}(PO)_7SO_4Na$, the cloud point is 25 °C when the concentrations of NaCl and $CaCl_2$ are 4.9 and 1.7 wt.% respectively, whereas the SDS precipitate at lower amounts of salt due to the strong interaction between the sulfate ionic head and the cations.

It is worth to point out that even a low number of ethoxy groups are sufficient to favor the cloud point phenomena over the precipitation. In the case of SLES, the introduction of 2.5 ethylene oxide groups increases significantly its tolerance toward mono- and di-valent cations. According to Fig. 5a, SLES has approximatively the same tolerance toward NaCl and $CaCl_2$ when the concentration is expressed in aqueous weight percentage. The presence of 2.5 EO is enough to overcome the unfavorable interaction between Ca^{2+} with the anionic charge $-SO_4^{2-}$. This result suggests that the salt-tolerance of ethoxylated sulfates is driven by the interactions between the cations and the ether functions as it has already been suggested by molecular dynamics [78].

3.2.3.2. Influence of the number of ethoxylated and propoxylated groups on the salt-behavior of sulfates surfactants

In order to clarify the influence of the EO and PO groups, the salinity required to obtain a cloud point of 25 °C for different dodecyl propoxy and ethoxy sulfates is represented in Fig. 6.

When the number of EO or PO groups is zero (black triangle and square), the surfactant corresponds to SDS. It has no cloud point but has a Krafft temperature as it precipitates at 25 °C in the presence of 2 wt.% of NaCl and 0.5 wt.% of $CaCl_2$ [79]. The insertion of several ethoxy and propoxy groups within the structure of alkyl sulfates lowers Krafft temperature below 0 °C and have opposite effects on their solubility and salt-tolerance [23]. The salt tolerance increases dramatically with the number of ethylene oxide groups whereas propoxy groups decrease it.

As previously discussed, NaCl and $CaCl_2$ are salting out agents which means that they decrease water activity and the hydration of ether moiety. In the case of ethoxylated sulfates, the greater the number of hydrophilic EO groups, the higher the amount of salt needed to trigger phase separation, whereas the reverse trend is observed for the

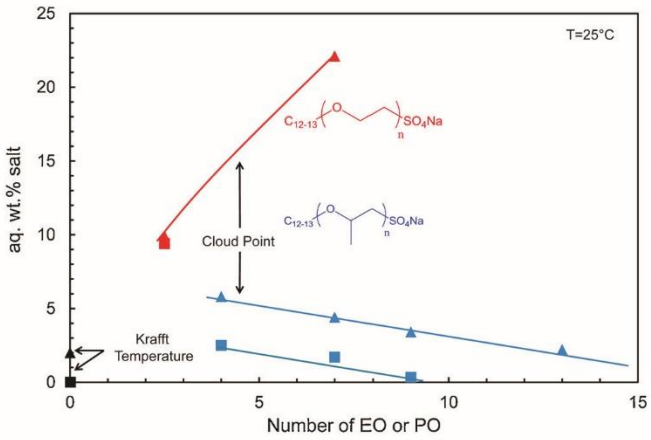


Fig. 6. Salt concentration required to obtain a cloud point of 25 °C as a function of the number of ethoxy (red) and propoxy (blue) groups on solution of alkyl ethoxy/propoxy sulfates (5 wt.%). NaCl (▲) and $CaCl_2$ (■).

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

weakly hydrophilic PO groups [42]. Similar results have been observed in ternary Surfactant/Oil/Water (SOW) systems by Barnes et al. who studied the optimal salinity in water-octane systems using alkyl alkoxylated glycidyl sulfonates (with ethoxy or propoxy groups). They showed that, for a given chain length, the optimal salinity of the SOW systems increases when the number of EO increases and decreases when the number of PO increases [72]. Similar trends are also reported by Miñana [42] and Hammond [43] with extended surfactants in SOW systems. It can be noticed here that knowing the salt tolerance in water of a homologous series of surfactants is an important information in order to anticipate the phase behavior of ternary SOW systems in the presence of salt. Therefore, the selection of suitable surfactant for solubilizing an oil in brine or hard water is greatly facilitated.

3.3. Calcium effect on the aqueous behavior of surfactants

In order to elucidate the influence of calcium ions "separately" from the chloride influence, the effects of calcium nitrate ($Ca(NO_3)_2$) on different aqueous solutions of 5 wt.% dodecyl sulfates (ethoxylated, propoxylated) were studied. Nitrate does not complex the ethoxy groups and its behavior is between the chaotrope and kosmotrope agents. This anion does not participate in the cloud point evolution and, consequently, the use of the calcium nitrate salt allows to assess the effect of Ca^{2+} alone [24,80]. Fig. 7 shows the evolution of the Krafft temperature of SDS (a) or cloud point of $C_{12}EO_7$ and alkyl ether sodium sulfates surfactants (b,c,d) vs the molar ratio of Ca^{2+}/surfactant.

The difference between the anion effect of NO_3^- and Cl^- on the Krafft temperature of SDS (Fig. 7a) is negligible compared to the effect on the cloud point of $C_{12}EO_7$. Indeed, Fig. 7b shows that Ca^{2+} slightly increases the cloud point of $C_{12}EO_7$ acting as a weak salting-in agent. But when associated to the chloride anion, the global effect of $CaCl_2$ remains a salting out agent which highlights the major effect of Cl^-. Considering $C_{12\text{-}13}(EO)_7SO_4Na$ with a long polyethoxylated spacer (Fig. 7d), there is no cloud point on adding $Ca(NO_3)_2$ in the studied range of concentration (up to a molar ratio of Ca^{2+}/surfactant of 35). This suggests heavily that, for long ethoxylated anionic surfactants, Ca^{2+} interacts preferentially with the ethoxy groups and weakly with the sulfate group. In presence of Cl^-, a cloud point appears due to the salting out strength of this anion.

Regarding the weakly ethoxylated sulfate ($C_{12}(EO)_{2.5}SO_4Na$) the behavior is in between of the pure non-ionic surfactant and the highly ethoxylated sulfate i.e. Ca^{2+} decreases its cloud point. For all temperatures the salinity tolerance of the surfactant is higher towards nitrate than towards chloride salts.

4. Conclusion

The aqueous behavior of different dodecyl surfactants was studied in order to determine and to compare their amphiphilic behavior and salt-tolerance. The amphiphilicity of alkyl ether sodium sulfate surfactants was quantified using the PIT-slope method and all ethoxy or propoxylated sulfate surfactants have lower PIT-slope than SDS. General trends like the decrease of hydrophilicity increasing the number of propoxy groups can be deduced, however comparing technical grade surfactants from different suppliers is somewhat puzzling probably due to the complexity of their composition. For anionic surfactants, their Krafft temperature in presence of 10 wt.% NaCl, follows the same tendency that the systems without salt except for the sodium monododecyl phosphate, probably due to the fact that this sample is a mixture of mono and di-sodium salt. Their salt-tolerance to NaCl follows this order:

$-SO_4Na > -SO_3Na > -PO_4Na_2/-PO_4HNa$

When the concentration of salt (NaCl or $CaCl_2$) increases, the Krafft temperature also increases and for SDS, the increase of viscosity can be explained by the formation of worm-like micelles. At higher salt concentrations and temperatures, the hydrated crystals↔monomers↔micelles equilibria shift and there are 2 liquid phases in equilibrium: an upper surfactant-rich phase and a lower salt-rich phase. This behavior is analogous to the cloud point phenomena occurring with non-ionic polyethoxylated surfactants [48], and has been described for few ionic surfactants [57], but never for SDS with NaCl or $CaCl_2$.

The addition of ethoxy or propoxy groups between the alkyl chain and the ionic polar head greatly enhances both the tolerance to NaCl and $CaCl_2$. These non-ionic spacers change the behavior of the surfactant in aqueous solution that evolves from the hydrated crystals↔monomers↔micelles equilibria to the cloud point phenomena observed in typical non-ionic surfactants as $C_{12}E_7$. The "disordered" structure of non-ionic spacers hinder the crystallization, decreasing the Krafft temperature under 0 °C and increasing their salt resistance by the interaction of cations such as Ca^{2+} and the ether groups. As for non-ionic surfactants, the influence of salt anion is not negligible in alkyl ether

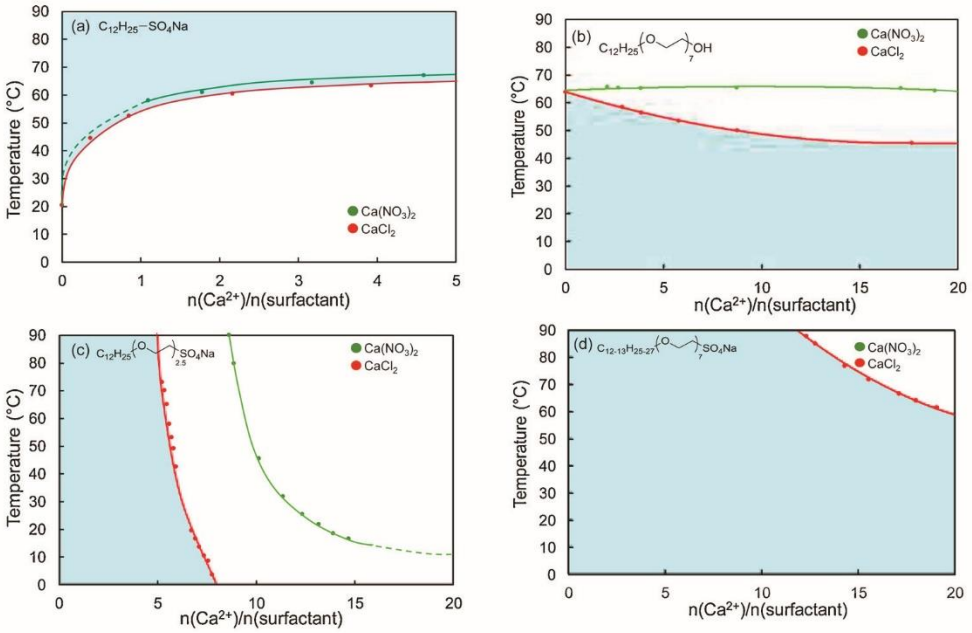


Fig. 7. Evolution of the Krafft temperature (a) and cloud point (b,c,d) with the molar Ca^{2+}/surfactant ratio. **(a)** SDS **(b)** $C_{12}EO_7$ **(c)** $C_{12\text{-}13}(EO)_{2.5}SO_4Na$, **(d)** $C_{12\text{-}13}(EO)_7SO_4Na$. Green lines correspond to $Ca(NO_3)_2$ and show the effect of Ca^{2+} alone. Red lines correspond to $CaCl_2$ and show the contribution of Ca^{2+} and Cl^-. Blue area indicates the zone in which the surfactant is completely soluble into the aqueous solution of $CaCl_2$. Concentration of all surfactants is 5 wt.%.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Publications
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

sulfate surfactants, and the salting-out effect of chloride anion is highlighted when comparing the $CaCl_2$ and $Ca(NO_3)_2$ effect on the cloud point of $C_{12}(EO)_7SO_4Na$: there is no cloud point (> 90 °C) when calcium nitrate is added even at a molar ratio of 35 respect to the surfactant. The increase of ethoxy groups enhances the salt-resistance contrary to the increase of propoxylated groups that diminishes it.

CRediT authorship contribution statement

Estelle Illous: Investigation, Writing - original draft. **Jesús F. Ontiveros:** Conceptualization, Validation, Visualization, Writing - review & editing. **Guillaume Lemahieu:** Investigation. **Raphael Lebeuf:** Conceptualization, Investigation. **Jean-Marie Aubry:** Funding acquisition, Project administration, Supervision, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

Chevreul Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, Région Nord – Pas de Calais and FEDER are also acknowledged for supporting and funding partially this work. The institute for the energetic transition P.IV.E.R.T. is acknowledged for financing the PhD thesis of Estelle Illous.

References

[1] K.L. Stellner, J.F. Scamehorn, Surfactant precipitation in aqueous solutions containing mixtures of anionic and nonionic surfactants, J. Am. Oil Chem. Soc. 63 (1986) 566–574, https://doi.org/10.1007/BF02645757.
[2] R.G. Laughlin, The Aqueous Phase Behavior of Surfactants, new edition, Academic Press, Sydney, 1996.
[3] K. Shinoda, M. Dekker (Ed.), Solvent Properties of Surfactant Solutions, 1967.
[4] W. Kunz, Specific Ion Effects, World Scientific, 2010.
[5] A. Renoncourt, N. Vlachy, P. Bauduin, M. Drechsler, D. Touraud, J.-M. Verbavatz, M. Dubois, W. Kunz, B.W. Ninham, Specific alkali cation effects in the transition from Micelles to vesicles through salt addition, Langmuir 23 (2007) 2376–2381, https://doi.org/10.1021/la062837z.
[6] B.L. Bales, M. Benrraou, R. Zana, Krafft temperature and micelle ionization of aqueous solutions of cesium dodecyl sulfate, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 9033–9035, https://doi.org/10.1021/jp021297l.
[7] R. Klein, M. Kellermeier, D. Touraud, E. Müller, W. Kunz, Choline alkylsulfates – new promising green surfactants, J. Colloid Interface Sci. 392 (2013) 274–280, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.10.003.
[8] K.K. Sharker, Md.Nazrul Islam, S. Das, Interactions of some hofmeister cations with sodium dodecyl sulfate in aqueous solution, J. Surfactants Deterg. 22 (2019) 249–258, https://doi.org/10.1002/jsde.12227.
[9] K.D. Collins, Ions from the Hofmeister series and osmolytes: effects on proteins in solution and in the crystallization process, Methods 34 (2004) 300–311, https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2004.03.021.
[10] K.D. Collins, G.W. Neilson, J.E. Enderby, Ions in water: characterizing the forces that control chemical processes and biological structure, Biophys. Chem. 128 (2007) 95–104, https://doi.org/10.1016/j.bpc.2007.03.009.
[11] N. Vlachy, M. Drechsler, J.-M. Verbavatz, D. Touraud, W. Kunz, Role of the surfactant headgroup on the counterion specificity in the micelle-to-vesicle transition through salt addition, J. Colloid Interface Sci. 319 (2008) 542–548, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.11.048.
[12] N. Vlachy, B. Jagoda-Cwiklik, R. Vácha, D. Touraud, P. Jungwirth, W. Kunz, Hofmeister series and specific interactions of charged headgroups with aqueous ions, Adv. Colloid Interface Sci. 146 (2009) 42–47, https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.010.
[13] H. Yan, S.-L. Yuan, G.-Y. Xu, C.-B. Liu, Effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions on surfactant solutions investigated by molecular dynamics simulation, Langmuir 26 (2010) 10448–10459, https://doi.org/10.1021/la100310w.
[14] D.J. Mitchell, G.J. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M.P. McDonald, Phase behaviour of polyoxyethylene surfactants with water. Mesophase structures and partial miscibility (cloud points), J Chem Soc Faraday Trans 1 79 (1983) 975–1000.
[15] H. Schott, S.K. Han, Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants IV: krafft points, J. Pharm. Sci. 65 (1976) 979–981.
[16] H. Schott, A.E. Royce, S.K. Han, Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants: VII. Cloud point shift values of individual ions, J. Colloid Interface Sci. 98 (1984) 196–201, https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90495-8.
[17] P. Firman, D. Haase, J. Jen, M. Kahlweit, R. Strey, On the effect of electrolytes on the mutual solubility between water and nonionic amphiphiles, Langmuir 1 (1985) 718–724, https://doi.org/10.1021/la00066a015.
[18] S.K. Goel, Critical phenomena in the clouding behavior of nonionic surfactants induced by additives, J. Colloid Interface Sci. 212 (1999) 604–606, https://doi.org/10.1006/jcis.1998.6079.
[19] K.S. Sharma, S.R. Patil, A.K. Rakshit, Study of the cloud point of C12En nonionic surfactants: effect of additives, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 219 (2003) 67–74, https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00012-8.
[20] T. Inoue, Y. Yokoyama, L.-Q. Zheng, Hofmeister anion effect on aqueous phase behavior of heptaethylene glycol dodecyl ether, J. Colloid Interface Sci. 274 (2004) 349–353, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.012.
[21] F. Hofmeister, Zur Lehre Von Der Wirkung Der Salze.ZWeite Mittheilung, Arch Exp Pathol Pharmakol. 24 (1888) 247–260.
[22] S. Queste, P. Bauduin, D. Touraud, W. Kunz, J.-M. Aubry, Short chain glycerol 1-monoethers?a new class of green solvo-surfactants, Green Chem. 8 (2006) 822, https://doi.org/10.1039/b603973a.
[23] P. Bauduin, L. Wattebled, D. Touraud, W. Kunz, Hofmeister ion effects on the phase diagrams of water-propylene glycol propyl ethers, Z. Fuer Phys. Chem. 218 (2004) 631–641.
[24] H. Schott, A.E. Royce, Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants VI: further cloud point relations, J. Pharm. Sci. 73 (1984) 793–799, https://doi.org/10.1002/jps.2600730622.
[25] E. Feitosa, W. Brown, Mixed micelles of the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate and the nonionic pentaethylene glycol Mono-n-dodecyl ether in solution, Langmuir 14 (1998) 4460–4465, https://doi.org/10.1021/la980142v.
[26] K.L. Stellner, J.F. Scamehorn, Hardness tolerance of anionic surfactant solutions. 2. Effect of added nonionic surfactant, Langmuir 5 (1989) 77–84, https://doi.org/10.1021/la00085a015.
[27] M. Hato, K. Shinoda, Krafft points of calcium and sodium dodecylpoly (oxyethylene) sulfates and their mixtures, J. Phys. Chem. 77 (1973) 378–381.
[28] G.A. Jürgenson, C. Bittner, V. Kurkal-Siebert, G. Oetter, J. Tinsley, Alkyl ether carboxylate surfactants for chemically enhanced oil recovery in harsh Field conditions, Society of Petroleum Engineers, (2015), https://doi.org/10.2118/174589-MS.
[29] A. Skauge, O. Palmgren, Phase behavior and solution properties of ethoxylated anionic surfactants, Society of Petroleum Engineers, (1989), https://doi.org/10.2118/18499-MS.
[30] J.-L. Salager, A. Forgiarini, R. Marquez, Extended Surfactants Including an Alkoxylated Central Part Intermediate Producing a Gradual Polarity Transition-A Review of the Properties Used in Applications Such as Enhanced Oil Recovery and Polar Oil Solubilization in Microemulsions, J. Surfactants Deterg. 22 (2019) 935–972, https://doi.org/10.1002/jsde.12331.
[31] D. Levitt, A. Jackson, C. Heinson, L.N. Britton, T. Malik, V. Dwarakanath, G.A. Pope, Identification and evaluation of high-performance EOR surfactants, SPE Reserv. Eval. Eng. 12 (2009) 243–253, https://doi.org/10.2118/100089-PA.
[32] T.-P. Hsu, P. Lohateeraparp, B.L. Roberts, W. Wan, Z. Lin, X. Wang, M. Budhathoki, B. Shiau, J.H. Harwell, Improved oil recovery by chemical flood from High salinity reservoirs-single-Well surfactant injection test, Society of Petroleum Engineers, (2012), https://doi.org/10.2118/154838-MS.
[33] J.L. Salager, J.C. Morgan, R.S. Schechter, W.H. Wade, E. Vasquez, Optimum formulation of Surfactant/Water/Oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior, Soc. Pet. Eng. J. 19 (1979) 107–115, https://doi.org/10.2118/7054-PA.
[34] E. Matijević, J. Leja, R. Nemeth, Precipitation phenomena of heavy metal soaps in aqueous solutions: I. Calcium Oleate, J. Colloid Interface Sci. 22 (1966) 419–429, https://doi.org/10.1016/0021-9797(66)90087-7.
[35] J.F. Ontiveros, C. Pierlot, M. Catté, V. Molinier, J.-L. Salager, J.-M. Aubry, A simple method to assess the hydrophilic lipophilic balance of food and cosmetic surfactants using the phase inversion temperature of C10E4/n-octane/water emulsions, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 458 (2014) 32–39, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.058.
[36] J.F. Ontiveros, C. Pierlot, M. Catté, V. Molinier, J.-L. Salager, J.-M. Aubry, Structure-interfacial properties relationship and quantification of the amphiphilicity of well-defined ionic and non-ionic surfactants using the PIT-slope method, J. Colloid Interface Sci. 448 (2015) 222–230, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.028.
[37] R. Ravikiran, J. ZHANG, Surfactants for Enhanced Oil Recovery, WO2012158645 A1, (2012) (accessed December 27, 2016), http://www.google.ch/patents/WO2012158645A1.
[38] A. Pizzino, Inversion De Phase Des Emulsions: Relation Avec Le Comportement à l'Equilibre Et Détection Par Rétrodiffusion De Lumière, Université Lille, 2008, p. 1.
[39] S. Zarate-Muñoz, F. Texeira de Vasconcelos, K. Myint-Myat, J. Minchom, E. Acosta, A simplified methodology to measure the characteristic curvature (Cc) of alkyl ethoxylate nonionic surfactants, J. Surfactants Deterg. 19 (2016) 249–263.
[40] J.F. Ontiveros, C. Pierlot, M. Catté, J.-L. Salager, J.-M. Aubry, Determining the Preferred Alkane Carbon Number (PACN) of nonionic surfactants using the PIT-slope method, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 536 (2018) 30–37, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.002.
[41] A. Witthayapanyanon, J.H. Harwell, D.A. Sabatini, Hydrophilic–lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants, J. Colloid Interface Sci. 325 (2008) 259–266, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.05.061.
[42] M. Miñana-Perez, A. Graciaa, J. Lachaise, J.-L. Salager, Solubilization of polar oils with extended surfactants, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 100 (1995) 217–224, https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03186-H.
[43] C.E. Hammond, E.J. Acosta, On the characteristic curvature of alkyl-polypropylene oxide sulfate extended surfactants, J. Surfactants Deterg. 15 (2012) 157–165,

© 2020 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

https://doi.org/10.1007/s11743-011-1303-2.
[44] E.J. Acosta, S.K. Kiran, C.E. Hammond, The HLD-NAC model for extended surfactant microemulsions, J. Surfactants Deterg. 15 (2012) 495–504, https://doi.org/10.1007/s11743-012-1343-2.
[45] T.T. Nguyen, C. Morgan, L. Poindexter, J. Fernandez, Application of the hydrophilic–Lipophilic deviation concept to surfactant characterization and surfactant selection for enhanced oil recovery, J. Surfactants Deterg. (2019), https://doi.org/10.1002/jsde.12305.
[46] K. Häckl, A. Mühlbauer, J.F. Ontiveros, S. Marinkovic, B. Estrine, W. Kunz, V. Nardello-Rataj, Carnitine alkyl ester bromides as novel biosourced ionic liquids, cationic hydrotropes and surfactants, J. Colloid Interface Sci. 511 (2018) 165–173, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.096.
[47] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2002, https://doi.org/10.1002/0470856424.
[48] M.J. Rosen, N.J. Hoboken (Ed.), Surfactants and Interfacial Phenomena, Wiley-Interscience, 2004.
[49] A.N. Campbell, G.R. Lakshminarayanan, Conductances and surface tensions of aqueous solutions of sodium decanoate, sodium laurate and sodium myristate at 25°C and 35°C, Can. J. Chem. 43 (1965) 1729–1737, https://doi.org/10.1139/v65-228.
[50] J.E. Bujake, E.D. Goddard, Surface composition of sodium lauryl sulphonate and sulphate solutions by foaming and surface tension, Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 190, https://doi.org/10.1039/tf9656100190.
[51] K.L. Stellner, J.F. Scamehorn, Hardness tolerance of anionic surfactant solutions. 1. Anionic surfactant with added monovalent electrolyte, Langmuir 5 (1989) 70–77, https://doi.org/10.1021/la00085a014.
[52] M. Hato, K. Shinoda, Krafft points of calcium and sodium dodecylpoly(oxyethylene) sulfates and their mixtures, J. Phys. Chem. 77 (1973) 378–381, https://doi.org/10.1021/j100622a015.
[53] R. Klein, M. Kellermeier, D. Touraud, E. Müller, W. Kunz, Choline alkylsulfates – new promising green surfactants, J. Colloid Interface Sci. 392 (2013) 274–280, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.10.003.
[54] M. Baviere, B. Bazin, R. Aude, Calcium effect on the solubility of sodium dodecyl sulfate in sodium chloride solutions, J. Colloid Interface Sci. 92 (1983) 580–583, https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90179-0.
[55] S.S. Berr, R.R.M. Jones, Effect of added sodium and lithium chlorides on intermicellar interactions and micellar size of aqueous dodecyl sulfate aggregates as determined by small-angle neutron scattering, Langmuir 4 (1988) 1247–1251, https://doi.org/10.1021/la00084a005.
[56] S. Hayashi, S. Ikeda, Micelle size and shape of sodium dodecyl sulfate in concentrated NaCl solutions, J. Phys. Chem. 84 (1980) 751–756.
[57] P. Mukherjee, S.K. Padhan, S. Dash, S. Patel, B.K. Mishra, Clouding behaviour in surfactant systems, Adv. Colloid Interface Sci. 162 (2011) 59–79.
[58] J. Appell, G. Porte, Cloud points in ionic surfactant solutions, J. Phys. Lett. 44 (1983) 689–695, https://doi.org/10.1051/jphyslet:019830044016068900.
[59] S.R. Raghavan, H. Edlund, E.W. Kaler, Cloud-point phenomena in wormlike micellar systems containing cationic surfactant and salt, Langmuir 18 (2002) 1056–1064, https://doi.org/10.1021/la011148e.
[60] S. Kumar, D. Sharma, Kabir-ud-Din, Temperature – [Salt] compensation for clouding in ionic micellar systems containing sodium dodecyl sulfate and symmetrical quaternary bromides, Langmuir 19 (2003) 3539–3541, https://doi.org/10.1021/la026783e.
[61] D.K. Rout, S. Chauhan, A. Agarwal, Cloud point and microemulsion phase behavior of sodium linear alkylbenzene sulfonate with tetrabutyl-and benzyltributyl-substituted ammonium halides, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 8842–8847.
[62] R. Zana, M. Benrraou, B.L. Bales, Effect of the nature of the counterion on the properties of anionic surfactants. 3. Self-association behavior of tetrabutylammonium dodecyl sulfate and tetradecyl sulfate: clouding and micellar growth, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 18195–18203.
[63] K. Shinoda, T. Hirai, Ionic surfactants applicable in the presence of multivalent cations. Physicochemical properties, J. Phys. Chem. 81 (1977) 1842–1845, https://doi.org/10.1021/j100534a011.
[64] S. Miyamoto, The effect of metallic ions on surface chemical phenomena. III. Solubility of various metal dodecyl sulfates in water, Bull. Chem. Soc. Jpn. 33 (1960) 371–375.
[65] K. Deguchi, K. Meguro, The effects of inorganic salts and urea on the micellar structure of nonionic surfactant, J. Colloid Interface Sci. 50 (1975) 223–227, https://doi.org/10.1016/0021-9797(75)90224-6.
[66] M. Corti, C. Minero, V. Degiorgio, Cloud point transition in nonionic micellar solutions, J. Phys. Chem. 88 (1984) 309–317, https://doi.org/10.1021/j150646a029.
[67] O. Glatter, G. Fritz, H. Lindner, J. Brunner-Popela, R. Mittelbach, R. Strey, S.U. Egelhaaf, Nonionic micelles near the critical point: micellar growth and attractive interaction, Langmuir 16 (2000) 8692–8701, https://doi.org/10.1021/la000315s.
[68] H. Schott, Salting in of nonionic surfactants by complexation with inorganic salts, J. Colloid Interface Sci. 43 (1973) 150–155, https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90358-5.
[69] K. Holmberg, D.O. Shah, M.J. Schwuger, Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Wiley, 2002.
[70] D. Myers, An overview of surfactant science and technology, Surfactant Sci. Technol, John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 1–28, https://doi.org/10.1002/047174607X.ch1/ summary(accessed December 27, 2016).
[71] J.R. Barnes, J. Smit, J. Smit, G. Shpakoff, K.H. Raney, M. Puerto, Development of surfactants for chemical flooding at difficult Reservoir conditions, Society of Petroleum Engineers, (2008), https://doi.org/10.2118/113313-MS.
[72] M. Puerto, G.J. Hirasaki, C.A. Miller, J.R. Barnes, Surfactant systems for EOR in high-temperature, high-salinity environments, Hesperia 17 (2012) 11–19, https://doi.org/10.2118/129675-PA.
[73] M.C. Puerto, G.J. Hirasaki, C.A. Miller, C. Reznik, S. Dubey, J.R. Barnes, S. van Kuijk, Effects of hardness and cosurfactant on phase behavior of alcohol-free alkyl propoxylated sulfate systems, Hesperia 20 (2015), https://doi.org/10.2118/169096-PA 1 145-1 153.
[74] Y. Wu, S. Iglauer, P. Shuler, Y. Tang, W.A. Goddard, Branched alkyl alcohol propoxylated sulfate surfactants for improved oil recovery, Tenside Surfactants Deterg. 47 (2010) 152–161.
[75] K. Shinoda, M. Maekawa, Y. Shibata, Ionic surfactants soluble in hard water and in hydrocarbons: behavior of organized surfactant solutions as a function of the hydrophilic-lipophilic balance, J. Phys. Chem. 90 (1986) 1228–1230, https://doi.org/10.1021/j100398a005.
[76] A. Fernández, C. Scorzza, A. Usubillaga, J.-L. Salager, Synthesis of new extended surfactants containing a carboxylate or sulfate polar group, J. Surfactants Deterg. 8 (2005) 187–191, https://doi.org/10.1007/s11743-005-346-2.
[77] A. Klaus, G.J.T. Tiddy, R. Rachel, A.P. Trinh, E. Maurer, D. Touraud, W. Kunz, Hydrotrope-induced inversion of salt effects on the cloud point of an extended surfactant, Langmuir 27 (2011) 4403–4411, https://doi.org/10.1021/la104744e.
[78] Y. Chen, G. Xu, Improvement of Ca2+-tolerance by the introduction of EO groups for the anionic surfactants: molecular dynamics simulation, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 424 (2013) 26–32, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.026.
[79] K. Shinoda, K. Fontell, Ionic surfactants capable of being used in hard water, Adv. Colloid Interface Sci. 54 (1995) 55–72, https://doi.org/10.1016/0001-8686(94)00221-W.
[80] Andr Voet, Quantative Lyotropy, Chem. Rev. 20 (1937) 169–179, https://doi.org/10.1021/cr60066a001.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Publications

Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Fuel 289 (2021) 119928

Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel

Full Length Article

Fast and accurate selection of surfactants for enhanced oil recovery by dynamic Salinity-Phase-Inversion (SPI)

Guillaume Lemahieu [a], Jesús F. Ontiveros [a], Nathaniel Terra Telles Souza [b], Valérie Molinier [b,*], Jean-Marie Aubry [a,*]

[a] Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181– UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France
[b] Total Exploration Production, Pôle d'Etudes et de Recherche de Lacq, B.P. 47, 64170 Lacq, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Salinity Phase Inversion
Optimum formulation
EOR
Crude oil
Fast screening
Winsor III microemulsion

ABSTRACT

In conventional chemical Enhanced Oil Recovery (EOR), surfactant mixtures must be optimized to obtain the so-called "optimum formulation" characterized by a three-phase behaviour (WIII) and an ultra-low interfacial tension between crude oil and injected water. To attain this condition, discontinuous salinity scans of Surfactant-Oil-Water (SOW) systems are usually performed in a series of sealed pipettes maintained at the reservoir temperature until complete phase separation. Furthermore, some SOW mixtures do not give a WIII, but instead they form viscous phases which are very detrimental for EOR applications.

The study herein describes a novel method called dynamic Salinity-Phase-Inversion (SPI) to quickly and accurately determine the optimum formulation and to anticipate whether the surfactant mixture will provide, by the conventional static method, a WIII or a viscous phase. This method consists in continuously modifying the salinity of a stirred SOW system at WOR in the vicinity of 1, in order to detect the phase inversion of the emulsion by a sudden drop in conductivity.

The effectiveness of the method is illustrated by seeking the optimum formulation for two crude oils in the presence of a mixture of an ionic EOR surfactant (sulfated propoxylated *n*-alcohol) and a nonionic co-surfactant (ethoxylated *i*-alcohol), with or without alkali. Continuous salinity scan of the stirred SOW system maintained at constant temperature allows the identification of the optimal salinity within 30 min. This method therefore significantly accelerates the optimization of surfactant blends suitable for a given oil reservoir.

1. Introduction

Various scenarios try to shape the world energy demand in the next decades, taking into account the population growth, estimated at more than 9 billion people in 2040, and the climate change awareness. In particular, the evolution of the oil demand in the next decades is uncertain.

This global energy context along with crude oil prices volatility encourage oil producers to optimize the exploitation of their existing fields and to improve the efficiency of their extraction processes. In average, two-thirds of the oil remain trapped in a reservoir after primary and secondary (water flooding) recoveries. One technique to improve the recovery factor is the chemical Enhanced Oil Recovery (EOR) in which an aqueous solution of surfactants and polymers is injected inside the reservoir [1–3]. While polymers allow improving the mobility ratio, surfactants maximize oil mobilization and flow by reducing capillary forces [4]. To achieve an efficient desaturation, the interfacial tension between oil and water has to be reduced down to ultra-low values ($\sim 10^{-3}$ $mN.m^{-1}$), which can be achieved by finely tuning the surfactants blend. The conventional SP (Surfactant Polymer) and ASP (Alkali Surfactant Polymer) EOR processes aim at achieving very low residual oil saturations. Aside these processes that might be too demanding for full implementation on some fields, more easily deployable techniques using surfactants can be applied continuously or intermittently to improve oil production. For instance, well injectivity can be significantly improved by removing accumulated hydrocarbons near the wellbore [5]. This can be achieved by injecting low dosages – tens of ppm of well-suited surfactants. Also, wellbore clean-up operations can be greatly improved by using well-designed mud cake remover formulations [6].

All these surfactant-based processes require to adjust the affinity of the surfactant blend to the oil to be extracted or to be removed. In all cases, the oil nature and the temperature of the process are fixed. One

* Corresponding authors.
E-mail addresses: valerie.molinier@total.com (V. Molinier), jean-marie.aubry@univ-lille.fr (J.-M. Aubry).

https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119928
Received 2 June 2020; Received in revised form 17 November 2020; Accepted 27 November 2020
0016-2361/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

way to achieve the so-called "optimum formulation" is to change the salinity of the aqueous phase in order to modulate the relative affinity of the surfactant blend for water and for the targeted oil [7]. In some cases, because of the field constraints and of the water sources availability, the salinity is fixed also and the surfactants blend itself must then be adjusted to reach the optimum conditions.

In practice, the best surfactant system for a given reservoir is determined by salinity scans at the reservoir temperature and the optimum formulation is visually determined at the salinity for which a balanced Winsor III (noted WIII) microemulsion equilibrated system - containing equal volumes of oil and water - is obtained [8–10]. When the optimal salinity is out of the process-required range or if the Surfactant/Oil/Water (SOW) system does not form WIII systems, the surfactants blend is adjusted and new salinity scans are performed in order to check the phase behaviour over the salinity range. These scans require, in some cases, lengthy equilibrium times to unambiguously identify the phase behaviour with crude oil, which is a restricting factor to a fast determination of the appropriate surfactant system. Also, as mentioned, not all surfactant systems lead to three-phase microemulsion systems but rather form gels or viscous phases over the salinity gradient, which is highly undesirable [11,12].

The study presented in this paper shows that a fast determination of the optimum formulation in petroleum system can be achieved by dynamic Salinity-Phase-Inversion (SPI) of emulsions. By analysing the SPI curves obtained, it is possible to identify the optimum salinity and to anticipate the formation of WIII systems or not at equilibrium. This technique significantly speeds up the screening of surfactant systems for EOR and other surfactant-based improved oil recovery (IOR) processes.

2. Material and methods

2.1. Chemicals

The two crude oils studied - noted A and B - were supplied by TOTAL SA. Their main characteristics such as TAN, TBN, ASCI index, API degree, SARA fractions, viscosity and density at 25 °C are listed in Table 1. TAN and TBN were measured according to the standard methods ASTM D664 [13] and ASTM D2896 [14] respectively. The ASCI index was determined with a specific method developed by TOTAL [15]. API degree was calculated from density extrapolated at 15 °C and SARA fractions were determined by TLC-FID [16]. The EOR surfactants used in this study were developed and supplied by BASF. Two families of surfactants have been investigated: sulfated alkoxy *n*-alcohols (n-$C_{16\text{-}18}PO_kEO_j$-SO_4Na) as main surfactants and ethoxylated *i*-alcohols (i-C_iEO_j) as co-surfactants. Their hydrophobic tails are either linear or branched and have between 10 and 18 carbons. The well-defined n-$C_{10}EO_4$ surfactant was synthesized in the lab and distilled to obtain an ultra-pure sample (>99%) [17]. Bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt, AOT (96%), *n*-Octane (≥99%), *n*-Decane (≥99%) and Toluene (≥99%) were purchased from Sigma Aldrich.

Table 1
Characteristics of the crude oils studied.

Crude oil	A	B
TAN (mg KOH/g)[a]	0.5	2.0
TBN (mg eq KOH/g)[b]	1.7	2.5
ASCI index[c]	17	17
Viscosity at 25 °C (mPa.s)	15.3	82.5
Density (25 °C)	0.87	0.91
API degree[d]	31	23
Saturates (wt%)[e]	59.7	42.4
Aromatics (wt%)[e]	28.5	42.5
Resins (wt%)[e]	9.1	11.4
Asphaltenes(wt%)[e]	2.7	3.7

[a] TAN = Total Acid Number.
[b] TBN = Total Base Number.
[c] ASCI = Asphaltene Solubility Class Index.
[d] API = American Petroleum Institute.
[e] SARA = Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes.

2.2. Experimental procedure

2.2.1. SOW equilibrium behaviour

The phase behaviour of surfactants/oil/water systems was observed at WOR 1. Crude oils and model oils were used, and the water phase salinity was changed with NaCl with steps ranging from 1 g/L to 5 g/L depending on the systems. For crude oil-based systems, 1 mL of salted water containing the surfactant and the co-surfactant at the given concentration, with or without alkali (sodium carbonate or ammonia) was first poured in 5 mL-pipettes. Then, 1 mL of oil was added and the pipettes were sealed under a nitrogen flow and placed at the desired temperature for 10 min. They were then gently mixed and then mixed again after 1 h, 2 h and one night of equilibration. Observations of phase behaviour were made after complete stabilization (several days to several weeks). The optimal salinity was determined by plotting in the same graph the solubilisation of water in the microemulsion phase and the solubilisation of oil in the microemulsion phase, each divided by the total amount of surfactant and co-surfactant in the system, as a function of salinity [18,19]. The optimal salinity S* is the salinity at which the curves cross. The maximum uncertainty is estimated at ± 1 g/L. The solubilisation ratio at optimum σ*, defined in Eq. (5), is also determined at this point.

2.2.2. Dynamic salinity phase inversion (SPI)

Dynamic phase inversions were induced by increasing and decreasing continuously the aqueous phase salinity and were monitored by electrical conductivity measurement. Conductivity was recorded using a CDM210 conductivity meter from MeterLab® with a coupled conductivity-temperature electrode CDC641T from Radiometer Analytical®. Conductivity data were processed with the Labview software which records at the same time conductivity, temperature and the experimental time. The volume of the Surfactant/Oil/Water (SOW) mixtures varied during the experiment starting at 10 mL and finishing at 20 mL and the Water-to-Oil Ratio (WOR) was maintained equal to 1 (except for SPI experiments with $C_{10}EO_4$ and AOT in which the water mass fraction f_w was maintained to 0.5). The emulsification vessel was a 2.5 cm diameter * 20 cm height double-jacketed cylindrical tube. A 2 cm-cross magnetic stirrer was used for agitation. The magnetic stirring rate was fixed at 900 rpm, which allowed obtaining reliable conductivity measurements in our systems, and the temperature was kept constant throughout the experiment by circulating water controlled by a HUBER 125 Ministat.

To continuously modify the salinity, an aqueous solution containing both the surfactant(s) and concentrated or diluted NaCl was added to the initial SOW mixture at a controlled flow rate Q_i of 0.05 mL/min thanks to a press-syringe engines model 78-8100INT from KdScientific® fitted with a 10-mL Terumo-syringe (reference SS + 10ES1). Simultaneously, the crude oil was introduced in the same way at the same flow rate in order to maintain a constant WOR. Using a flow rate of 0.05 mL/min is a good compromise between the length of the experiment and a low impact of salinity variation kinetics on the determination of emulsion conductivity, as shown in Fig. 1.

The procedure allows increasing or decreasing the aqueous phase salinity of the SOW sample under stirring without modifying the WOR nor the surfactant concentration, as illustrated in Fig. 2. Increasing the salinity of the aqueous phase requires dissolving large amounts of salt in an aqueous solution of surfactants, some of them being poorly salt-tolerant. Alternatively, two aqueous solutions have to be injected, one containing the surfactant in low salinity brine, and the other one containing only a high concentration of salt. For simplification, the reverse procedure was implemented in this work, *i.e.* salinity was continuously decreased by adding a salt-free solution of surfactant to an initial SOW system with a high NaCl concentration. Such an experiment can be

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

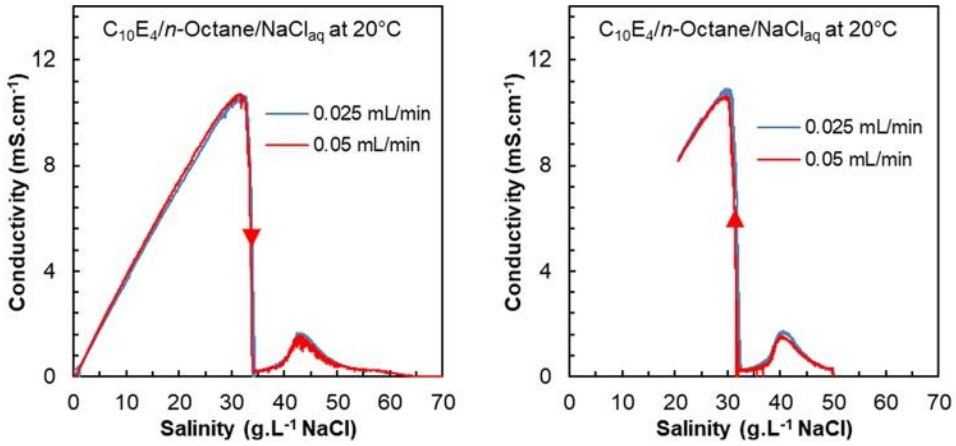


Fig. 1. Impact of flow rate on the conductivity profile during a dynamic SPI experiment with an increase (left) and a decrease (right) of the aqueous phase salinity for the model system 3 wt% $C_{10}EO_4$/n-Octane/$NaCl_{aq}$ system at 20 °C at $f_w = 0.5$. The data have been recorded with a stirring rate of 900 rpm.

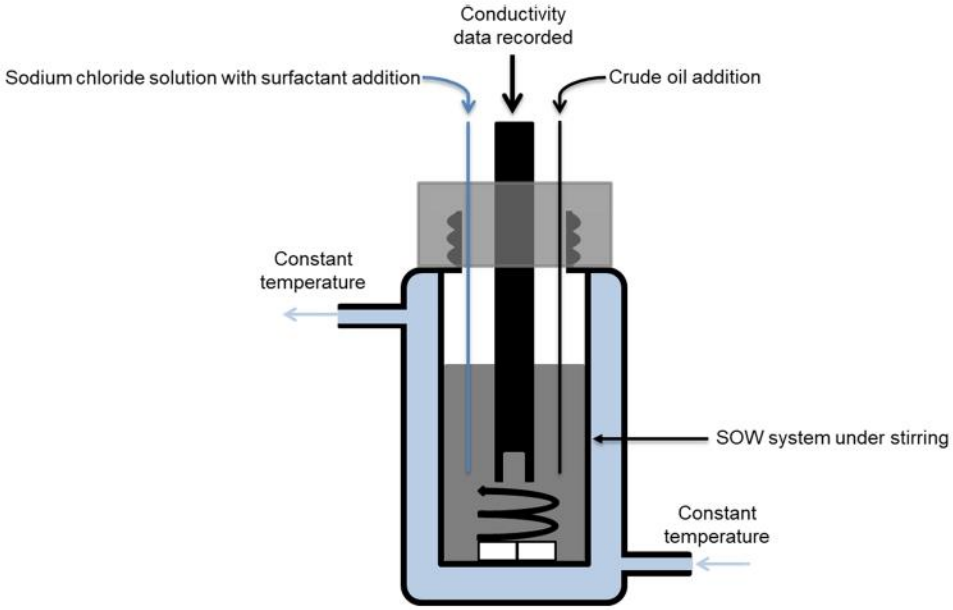


Fig. 2. Experimental set up to achieve the dynamic SPI of Surfactant/Crude oil/Brine systems by increasing or decreasing the aqueous phase salinity.

achieved within 30 min.

The aqueous phase salinity S(t), expressed in grams of NaCl per liter of aqueous phase, can be calculated at each time of the experiment by the following relation:

$$S(t) = \frac{S_0 V_0 + t.S_i Q_i}{V_0 + t.Q_i} \quad (1)$$

where S_0 and S_i are the initial and the added aqueous phase salinity respectively, t (in minutes) is the time, V_0 (in mL) the initial aqueous volume and Q_i (in $mL.min^{-1}$) the flow-rate of aqueous solution added to the SOW system. The SPI values are determined from the conductivity curves by using the parallel tangent methods and are given with a precision of $\pm$ 0.5 $g.L^{-1}$.

2.2.3. Interfacial tension

The interfacial tensions were measured with a spinning drop tensiometer SDT from KRÜSS GmbH® allowing measurements down to 10^{-6} $mN.m^{-1}$. The measurements were carried out on equilibrated SOW systems at 55 °C and at different fixed aqueous phase salinities. The various phases (aqueous, oil and microemulsion phases) were first separated and were kept at 55 °C during one hour before interfacial tension measurements. For SOW systems exhibiting WI and WII microemulsion behaviours at equilibrium, a droplet of the oil phase (between 2 and 10 µL) was inserted in the capillary filled with 1 mL of the aqueous phase. For WIII microemulsion systems, a 2 µL droplet of the oil phase in excess was inserted with a small amount of the middle-phase microemulsion (less than 1 µL in average) within the capillary filled with 1 mL of the aqueous phase in excess in order to get stable and accurate interfacial tension values as recommended in the literature [20]. All interfacial tension measurements were made after complete stabilisation of the SOW system inside the capillary and repeated on more than 5 droplets. The interfacial tension derives from the Young-Laplace equation (Eq. (2)).

$$\Delta P = 2\gamma H = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad (2)$$

where ΔP is the Laplace pressure difference across the interface, γ the interfacial tension, H the mean curvature, and R_1 and R_2 are the principal radii of curvature [21]. For each individual droplet, the interfacial tension values are measured with a precision of $\pm$ 1.10^{-6} $mN.m^{-1}$

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

according to the supplier. The values given are means values on 5 droplets and the mean deviation is 30% for WIII systems and 20% for WI and WII systems in average.

3. Results and discussion

In this section, after a description of the different detection methods, we show how the SPI method allows characterizing model SOW systems. Then, it is applied to petroleum SOW systems and we show the close correspondence between the SPI and the optimal salinity determined at equilibrium. We also demonstrate that the SPI method allows anticipating the formation of viscous phases.

3.1. Detection methods of the phase inversion

The so-called "standard" phase inversion is traditionally detected by emulsifying a series of tubes containing a SOW system pre-equilibrated at various temperatures or salinities [22]. The type of emulsion is then determined by conductimetry to identify the inversion border. It can also be determined in a dynamic way by applying a continuous variation of one of the formulation parameters to a stirred system. Dynamic experiments are usually performed using temperature as the formulation variable because it can easily and reversibly be changed in a controlled manner. The easiest way to determine the dynamic phase inversion transition of emulsions is to record the conductivity signals [23–33]. At the phase inversion, the SOW system reverses itself by giving a complex mixture of microemulsion, oil and water, which is less conductive than the previous O/W emulsion. It induces a fall in conductivity. After the phase inversion, the SOW system shows a conductivity close to zero because a W/O emulsion is obtained. The phase inversion is then defined as the temperature at which the fall in conductivity occurs. The dynamic method provides significant time savings compared to the equilibrium scan, a dramatic signal visualization of the phase inversion and a margin of error close to zero compared to the discontinuous equilibrium procedure with a series of pipettes [27]. The phase inversion can also be detected by viscosity measurements [34–38] or by light backscattering and near-infrared spectroscopy [39,40], as the light backscattering intensity strongly depends on the droplet size of the stirred emulsion [41,42].

3.2. The dynamic salinity phase inversion (SPI) with model oils and surfactants

The transitional phase inversion is defined as the change in the emulsion morphology from an oil-in-water (O/W) to a water-in-oil (W/O) emulsion, and vice versa, resulting from the change of the surfactant affinity from water to oil. This affinity change can be induced by modifying any formulation variable. Historically, temperature was used for polyethoxylated surfactant-based systems [23,24,43] but other variables like the number or ethoxy groups or the length of the hydrophobic tail of the surfactant, the nature and the concentration of alcohol in the blend, as well as the salinity of the aqueous phase can also be used as variable parameters [25,26,44]. In the same way, numerous studies have evidenced that the phase inversion, induced by temperature or salinity, occurs within the WIII zone at equilibrium for model oils [25,26,45–49] and also for crude oils by taking temperature as formulation variable [34,50]. This result is valid whatever the type of surfactant if the volume Water-to-Oil Ratio (WOR) of the SOW system is close to 1 as shown in the literature for ionic [26] and nonionic [27,51,52] surfactants. This result is also valid even for mixtures of technical grade ionic and nonionic surfactants with variations of the proportion of surfactants in the mixture, as demonstrated by Antón et al. [53]. In addition to the WOR, other parameters can impact the identification of the optimum formulation by dynamic phase inversion. In particular, a too-low surfactant concentration, an inefficient stirring as well as a very high viscosity of the oil can impact the phase inversion conductivity signal and induce hysteresis (different inversion location depending on the way the formulation variable is changed), as highlighted by Márquez *et al.* in Temperature-induced phase inversion of non-ionic surfactants-based systems [54]. It means that, for suitable WOR, surfactant concentration, stirring and oil viscosity ranges, the phase inversion can be used to identify rapidly the optimum formulation for model oils (Fig. 3) [55] and also for crude oils when temperature is changed in a dynamic way [34,50].

In a first step, the phase inversion induced by continuous salinity change was studied for two SOW model systems: the nonionic $C_{10}EO_4$/*n*-Octane/$NaCl_{(aq)}$ and the ionic AOT/*n*-Decane/$NaCl_{(aq)}$.

For these simple SOW systems, the optimum salinities S* can be approximately estimated with the Hydrophilic Lipophilic Deviation (HLD) equations from *Salager et al* (Eq. (3) for nonionics and 4 for ionics) [22].

$$HLD = (\alpha - EON) - k.EACN + t.\Delta T + b.S^{*} + f(A) = 0 \; at \; optimum \; formulation \tag{3}$$

$$HLD = \sigma - k.EACN + t.\Delta T + \ln(S^{*}) + f(A) = 0 \; at \; optimum \; formulation \tag{4}$$

Where:α, σ, EON, k, and t are parameters depending on the surfactant, S (wt%) is the salinity of the aqueous phase, EACN is the equivalent alkane carbon number of the oil, ΔT (°C) is the temperature deviation from 25 °C, A (wt%) is the alcohol concentration and f(A) a function depending on the alcohol type.

The HLD relation establishes that the optimal salinity S* and the optimal temperature are correlated in a logarithmic scale for ionic surfactants and in a linear way for nonionics. These equations predict that an optimal salinity of ≈ 22 $g.L^{-1}$ at 20 °C for the nonionic system and ≈ 6 $g.L^{-1}$ at 40 °C for the ionic system are required to reach the optimum formulation (calculations are detailed in the supplementary information) [22,33,56]. These systems were studied by continuously modifying

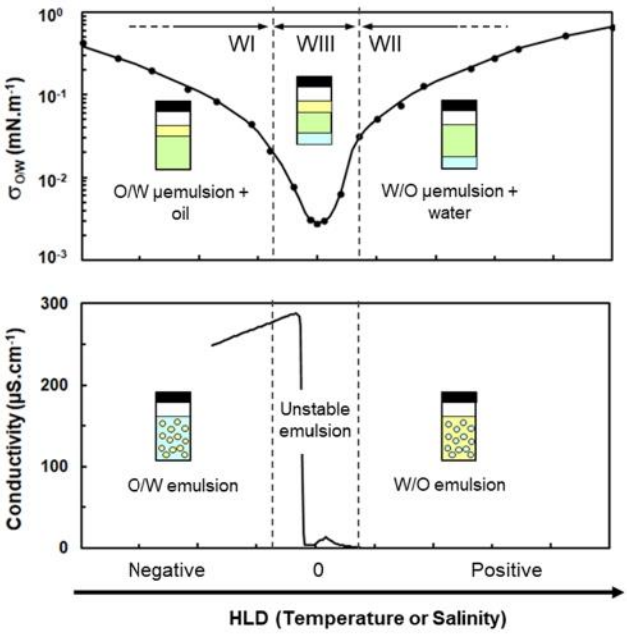


Fig. 3. Characteristic phenomena occurring close to the "optimum formulation" for (top) Equilibrated system: deep minimum of W/O interfacial tension and three-phase system with a middle microemulsion phase containing the same amount of oil and water and (down) Emulsified system: O/W, unstable, or W/O emulsion depending on whether the system is emulsified before, at, or after the optimum formulation and phase inversion of the same stirred system detected by a sudden drop of conductivity. Reproduced with authorization from Ref. [55].

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

the salinity to trigger the phase inversion. Fig. 4 shows the conductivity vs salinity profiles for the nonionic (left) and ionic (right) systems. The vertical dotted lines in the figure indicate the frontiers of the different phase behaviors at equilibrium (WI, WIII and WII). For the 3 wt% $C_{10}EO_4$/*n*-Octane/$NaCl_{(aq)}$ system, the inversion was studied both in dynamic (solid curves) and standard (dotted curve) mode. For the dynamic inversion, conductivity was monitored either by continuously increasing or decreasing the aqueous salinity (blue and red curves respectively in Fig. 4 left). For the standard inversion mode, the conductivity was measured after emulsification of pre-equilibrated samples at different salinities (black points in Fig. 4 left).

As displayed in Fig. 4 (left), the SPI occurs in the salinity range 31–34 $g.L^{-1}$ NaCl depending on the protocol used. This range value is somewhat higher than the value anticipated by the HLD equation. However, the dynamic SPI occurs within the WIII region, showing the effectiveness of this technique which can be used to identify rapidly the optimum formulation conditions of SOW systems based on nonionic surfactants. The profile of the blue curve follows the expected tendency, *i.e.* an increase of conductivity almost proportional to the NaCl concentration until a sharp drop when the morphology of the emulsion changes from O/W to W/O. The conductivity signal shows non-zero values between 35 and 60 $g.L^{-1}$ NaCl with a slight maximum centered at 43 $g.L^{-1}$ NaCl. This bump appears regardless the protocol used (continuous or discontinuous scan), indicating that it is not due to artefacts but results from the complex morphology of the three-phase emulsion Water/Microemulsion/Oil formed by agitation of the WIII system.

The S* values determined by increasing or decreasing the salinity differ from 3 $g.L^{-1}$ NaCl. This small hysteresis could be due to the deviation from WOR = 1 when brine or pure water is added to the emulsion since the WOR is known to slightly influence the transitional phase inversion of emulsions [27]. For the same reason, the optimal salinity found by the discontinuous scan (black dots) differs slightly from that obtained under dynamic conditions. The dynamic SPI can be also used to identify the optimum salinity for ionic surfactants as demonstrated by Fig. 4 (right) for the 5 wt% AOT/*n*-Decane/$NaCl_{(aq)}$ system at 40 °C. For this system, the conductivity drop and the residual conductivity detected after the inversion coincides exactly with the WIII region observed at equilibrium, which confirms the close correspondence between the optimum formulation at equilibrium and the continuous SPI. The experimental SPI value of 6 $g.L^{-1}$ NaCl matches very well with the value predicted from the HLD equation but it slightly differs from the optimal salinity (7 to 9 $g.L^{-1}$) reported by Kahlweit *et al.* for the same system [57]. Indeed, several artefacts can modify the experimental value of S* especially when the WIII domain is narrow as for the AOT/*n*-Decane/$NaCl_{(aq)}$ system. Firstly, the gradual addition of pure water (decreasing salinity) to the initial SOW system changes a little bit the surfactant concentration (see Fig. 1 in supplementary information). Secondly, AOT (purity 96%) is a diester which may contain small amounts of the starting material (ethylhexyl alcohol) and can undergo some hydrolysis during storage. It is well known that even a small amount of this branched alcohol can play the role of co-surfactant and significantly shift the value of S* [22,58,59].

3.3. The dynamic SPI for EOR applications

3.3.1. Correspondence between phase behavior, emulsion inversion and interfacial tension minimum

The addition of well-chosen surfactants modifies the phase behavior of crude oil/water system and may eventually lead to the formation of three-phase microemulsion systems (WIII) in which the oil/water interfacial tension reaches an ultra-low value [60,20,22]. Such systems can be obtained by balancing the surfactant affinity for the aqueous and oil phases to suit the crude oil under study. As already mentioned, the modification of the surfactant affinity can be made by adding a suitable co-surfactant or by tuning the temperature and/or the salinity [61].

In the EOR field, temperature is fixed by the reservoir temperature, and so salinity remains the preferred variable parameter to adjust the surfactant affinity. In that way, the optimum formulation is determined by discontinuous salinity scans carried out at equilibrium and at the reservoir temperature. From this salinity scan at equilibrium, it is possible to determine the optimum salinity S* but also the efficiency of the surfactant system, which is evidenced by the microemulsion volume related to the volume of surfactant used. To express this efficiency, the solubilization ratio σ*, expressed in cm^3/cm^3 or cc/cc, is often used (Eq. (5)) [4,62].

$$\sigma^* = \frac{V_{O\ or\ W/\mu}}{V_S} = \frac{Volume\ of\ water\ or\ oil\ in\ the\ microemulsion\ at\ optimum}{Volume\ of\ surfactant + co-surfactant\ in\ the\ system} \quad (5)$$

From the solubilization ratio, it is also possible to infer the minimum interfacial tension at the optimum formulation by considering the model proposed by Huh displayed in Eq. (6) [18]:

$$\frac{\sigma^{*2}\cdot\gamma^*}{\cos(\frac{\pi}{4})} = a_H \quad (6)$$

where σ* (cc/cc) is the solubilization ratio, γ* (mN.m^{-1}) is the minimum of interfacial tension, and a_H (mN.m^{-1}) is a parameter that depends on the surfactant type.

a_H has already been calculated for series of surfactants [63–65] and can be approximated to 0.42 mN.m^{-1} in most cases. Therefore, the Huh's equation is often used in its simplified form (Eq. (7)) [66]:

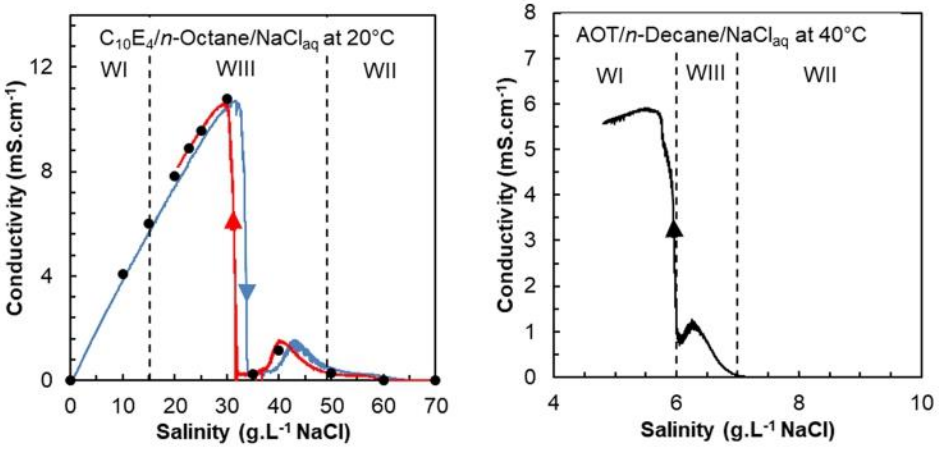


Fig. 4. (Left) SPI of the 3 wt% $C_{10}EO_4$/n-Octane/$NaCl_{aq}$ system at 20 °C with f_w = 0.5 monitored by conductivity by continuously increasing (blue curve) or decreasing (red curve) the salinity, and after mixing samples initially at equilibrium (black dots) (Right) SPI of the 5 wt% AOT/n-Decane/$NaCl_{aq}$ system at 40 °C with f_w = 0.5 monitored in conductivity by decreasing the aqueous salinity. The equilibrium phase behavior (WI, WII or WIII) zones at different salinities are indicated in both figures (black dotted vertical lines). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

$$\gamma^{*} = \frac{0.3}{\sigma^{*2}} \quad (7)$$

Solubilization ratios higher than 10 cc/cc are usually desired for EOR applications, to ensure that sufficiently low interfacial tension values are attained.

As the dynamic SPI method allows finding the "optimal conditions" for model systems, this technique deserves to be tested on systems relevant to EOR applications, for which the optimum salinity is a key parameter. In order to evaluate the feasibility of the SPI with petroleum-based systems, a mixture of a sulfated alkoxylated alcohol surfactant, a nonionic co-surfactant, a typical crude oil and brine was studied. Fig. 5 shows the conductivity vs. salinity profile for the [*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ + *i*-$C_{13}EO_{13}$]/Crude oil A/Brine at WOR = 1. Additionally, the O/W interfacial tensions measured on equilibrated systems with a spinning-drop tensiometer at different salinities are also shown.

As can be seen in Fig. 5, the dynamic SPI coincides exactly with the minimum interfacial tension. As for model SOW system, the sharp drop in conductivity occurs within the salinity range where the WIII microemulsion system at equilibrium is obtained with ultra-low interfacial tension values close to 5.10^{-4} mN.m^{-1}. By comparison, the Huh equation gives a value of $2.5.10^{-3}$ mN.m^{-1} for this system according to the solubilization ratio at equilibrium (11 cc/cc). This predicted value is significantly higher than the measured IFT value, which indicates that the a_H parameter commonly taken in the Huh's model overestimates the interfacial tension value at optimum for this surfactant system. Anyway, this experiment highlights that the SPI actually occurs at the optimum formulation, even for SOW systems composed of crude oils and mixtures of ionic/nonionic technical grade surfactants.

The evolution of the interfacial tension appears to be similar to the one reported in literature using salinity as formulation variable for ionic surfactants [67,68] and temperature [20] or the number of ethylene oxide groups for nonionic surfactants [69].

3.3.2. Effect of formulation on the formation of viscous phases for equilibrated SOW systems

One difficulty often encountered when formulating surfactant blends for EOR is that some crude oils form undesirable viscous phases instead of the fluid WIII systems. To overcome this problem, the formulation must be modified. In practice, an alkali is often used to reveal the endogenous surfactants and/or significant amounts of a co-solvent are added to the formulation in order to make the interfacial film more fluid [70–72]. Barnes et al. have shown that a given surfactant formulation matches well, moderately or badly the oil (*i.e.* it forms WIII systems,

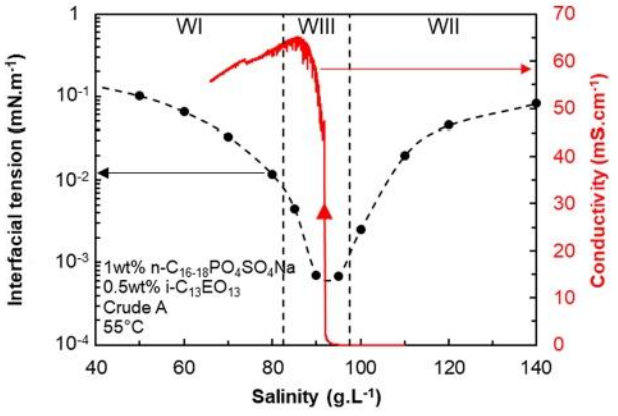


Fig. 5. Identification of the "optimum salinity" S* of a crude oil based SOW system by dynamic SPI monitored by conductimetry while decreasing the aqueous salinity (red curve). Evolution of the W/O interfacial tension (black dots and dashed curve) and limits of the WIII region (black dotted vertical lines). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

loose or viscous gel phases respectively) depending on the crude chemical nature and they have tried to relate these behaviours with some bulk analytical descriptors of the oil [12]. Crude oils also contain naphthenic acids and asphaltenes [11] acting as endogenous surfactants that play a role in the SOW phase behaviour in the presence of synthetic surfactants [73]. This effect is particularly sensitive for high TAN crude oils in the presence of alkali because naphthenic acids are converted into highly surface active naphthenates.

Table 2 shows some surfactant formulations studied at equilibrium with crude A (entries a-j) and crude B (entries k-r). They are all based on a mixture of an ionic surfactant *n*-$C_{16\text{-}18}PO_kEO_jSO_4Na$ and a nonionic co-surfactant (i-C_iEO_j) or 2-Butanol, with or without alkali (sodium carbonate or ammonia). This set of experiments has been built starting from the conditions described in Fig. 5 with crude A (entry a). The initial formulation has been changed to study the influence of the formulation variables on the optimal salinities S* and on the efficiencies of the surfactant systems (solubilisation ratio values σ* or formation of viscous phases). These effects are summarized in Table 3.

3.3.2.1. Amount and type of co-surfactant. For crude A, poor in naphthenic acids and asphaltenes, the addition of alkali is not essential to obtain a WIII system but the nature and the amount of nonionic co-surfactant has to be adapted to avoid the formation of gel phases. A ratio surfactant/co-surfactant of 2 is convenient when the co-surfactant is *i*-$C_{13}EO_{13}$ (entry a) or *i*-$C_{10}EO_{10}$ (entry c). In contrast, the less hydrophilic co-surfactants *i*-$C_{13}EO_{10}$ (entry e) or *i*-$C_{17}EO_{12}$ (entry f) [34] lead to the formation of gel phases. Increasing the amount of nonionic co-surfactant *i*-$C_{10}EO_{10}$ is a lever to overcome the formation of gel phases (see entries b-d) but it has a negative impact on the solubilisation ratio. Using a simple alcohol (2-butanol), even in large amounts, is not sufficient to avoid the formation of gel phases without alkali (entry g).

3.3.2.2. Revelation of endogenous surfactants with alkali. Crude B contains a significant amount of naphthenic acids according to its TAN value (see Table 1). It is a more "difficult" oil than crude A because it is significantly more viscous and because it is particularly prone to the formation of gel phases. For crude oil B, the addition of an alkali is necessary to obtain WIII systems with these surfactants blends. The naphthenates formed at high pH probably act as anionic co-surfactants and promote the formation of fluid interfaces. On the contrary, crude A that has a relatively low TAN (see Table 1) does not require the systematic use on alkali to obtain WIII systems. The addition of either sodium carbonate or ammonia induces a slight decrease of the optimal salinity (entries h-j). For crude B, the impact of alkali is much more pronounced. First, a decrease of the total concentration of exogenous surfactant and cosurfactant at a constant Na_2CO_3 concentration (entries n-p) induces a significant increase of the optimal salinity.

The increase in hydrophilic character of the surfactant blend could have several origins. Exogenous surfactants are not pure but technical grade, and a change in concentration can lead to a change in the nature of the surfactants present at the interface (more hydrophilic in this case) due to different partition coefficients. Another hypothesis is the contribution of hydrophilic naphthenates because their relative amount (compared to exogenous surfactants) increases. It can also result from a combination of both effects. The second noticeable impact is the nature of the alkali. The addition of $NH_{3,aq}$ makes the surfactant blend much more hydrophobic (compare S* for entries p and q), which can be due to different natures and/or amounts of the endogenous surfactants revealed. The values of solubilisation ratios obtained for crude B in the presence of alkali are only apparent and are overestimated since the naphthenates formed are not taken into account in the calculation.

3.3.2.3. Extrapolation to reservoir conditions. The SOW phase behaviour needs to be extrapolated to reservoir conditions. Temperature has an important effect on the optimal salinity (entries k-m) for these systems.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Publications
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

Table 2
Experimental values obtained for optimum salinity at equilibrium S* and solubilization ratio at optimum σ* for the different petroleum SOW systems tested.

Entry	Crude	Ionic surfactant		Co-surfactant		Alkali		T	S*	σ*
		Formula	wt.%	Formula	wt.%	Type	wt.%	°C	g.L^{-1}	cc/cc
a	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	–	–	55	89	11
b	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{10}EO_{10}$	0.33	–	–	55	60–70[§]	N/A
c	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{10}EO_{10}$	0.5	–	–	55	85	10
d	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{10}EO_{10}$	1	–	–	55	110	5
e	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{10}$	0.5	–	–	55	55–70[§]	N/A
f	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{17}EO_{12}$	0.5	–	–	55	50–70[§]	N/A
g	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	2-BuOH	1.5	–	–	55	40–45[§]	N/A
h	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ / *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ (50/50)	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	–	–	65.5	81	9
i	A	n-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ / *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ (50/50)	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	Na_2CO_3	0.5	65.5	70	10
j	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_2SO_4Na$ / *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ (50/50)	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	$NH_{3,aq}$	0.5	65.5	70	13
k	B	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	Na_2CO_3	0.5	40	150	8
l	B	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	Na_2CO_3	0.5	55	134	8
m	B	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	Na_2CO_3	0.5	65	120	7
n	B	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{0.1}SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.25	Na_2CO_3	0.5	55	68	22
o	B	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{0.1}SO_4Na$	0.5	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.125	Na_2CO_3	0.5	55	79	20
p	B	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{0.1}SO_4Na$	0.25	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.0625	Na_2CO_3	0.5	55	81	24
q	B	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{0.1}SO_4Na$	0.25	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.0625	$NH_{3,aq}$	0.5	55	55	40
r	B + 14% Toluene	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{0.1}SO_4Na$	0.25	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.0625	Na_2CO_3	0.5	55	55	30

[§] No WIII, gels formed instead in the salinity range indicated in the S* column.

Table 3
Effect of the main formulation variable changes on the phase behavior of the SOW systems described in Table 2.

Parameters	Entries	Formulation change	S*	σ*
Amount of co-surfactant	b → c → d	% *i*-$C_{10}EO_{10}$ ↗	↗↗	↘↘
Type of co-surfactant	a → c	*i*-$C_{13}EO_{13}$ → *i*-$C_{10}EO_{10}$	≈	≈
	c → e	*i*-$C_{10}EO_{10}$ → *i*-$C_{13}EO_{10}$	⇒gel phase	NA
	c → f	*i*-$C_{10}EO_{10}$ → *i*-$C_{17}EO_{12}$	⇒gel phase	NA
	c → g	*i*-$C_{10}EO_{10}$ → 2-BuOH	⇒gel phase	NA
Base to revealendogenous surfactants	h → i	+ Na_2CO_3 (crude A)	↘	≈
	h → j	+ $NH_{3,aq}$ (crude A)	↘	↗
	p → q	Na_2CO_3 → $NH_{3,aq}$ (crude B)	↘↘	↗↗
Temperature	k → l → m	Temperature ↗	↘	≈
Amount of {surfactant + co-surfactant}	n → o → p	%{surfactant + co-surfactant}↘	↗	≈
Type of oil	p → r	% Toluene ↗	↘↘	↗↗

An increase in temperature leads to a decrease of the optimum salinity because surfactants loose hydrophilicity, in agreement with previous studies with crude oils [34]. It does not impact the efficiency of the surfactant system, because of this negative salinity shift, as evidenced by the constant solubilisation ratios. To take into account the modification of the oil physical chemistry induced by the dissolution of gases in the (P,T) reservoir conditions, surrogate oils are usually prepared by blending the dead crude oil with a defined amount of solvent. Toluene is usually chosen because its EACN equals 1 and it is therefore a good substitute of methane at ambient pressure [74]. As expected, adding a significant amount of toluene to crude B in order to mimic the properties of the live oil induces a decrease of the optimal salinity and an increase of the solubilisation ratio (see entries p and r).

3.3.3. *Identification of the formation of viscous phases by continuous SPI experiments*

To evidence that the dynamic SPI can be an effective tool for optimizing surfactant blends for EOR, the SPI has been determined for a selection of the SOW systems described in Table 2 (entries a-g, k-m, o-p and r). Experimental results are gathered in Table 4.

In a previous work, we have shown that there is a correspondence between the conductivity profile obtained during the dynamic PIT of petroleum systems and their ability to form WIII systems at equilibrium [34]. Figs. 5 and 6 show that it holds true when the inversion is induced

Table 4
Petroleum-based SOW systems investigated by dynamic SPI. The SPI column shows the salinity values at which the phase inversion is observed. Columns S* and σ* correspond to the value determined for the same system at equilibrium.

Entry	Crude	Ionic surfactant		Co-surfactant		Alkali		T	S*	σ*	SPI
		Formula	wt.%	Formula	wt.%	Type	wt.%	°C	g.L^{-1}	cc/cc	g.L^{-1}
a	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	–	–	55	89	11	91
b	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{10}EO_{10}$	0.33	–	–	55	60–70[§]	N/A	77
c	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{10}EO_{10}$	0.5	–	–	55	85	10	91
d	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{10}EO_{10}$	1	–	–	55	110	5	114
e	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{10}$	0.5	–	–	55	55–70[§]	N/A	73[§]
f	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{17}EO_{12}$	0.5	–	–	55	50–70[§]	N/A	64[§]
g	A	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	2-BuOH	1.5	–	–	55	40–45[§]	N/A	49[§]
k	B	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	Na_2CO_3	0.5	40	150	8	150
l	B	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	Na_2CO_3	0.5	55	134	8	127
m	B	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$	1	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.5	Na_2CO_3	0.5	65	120	7	110
o	B	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{0.1}SO_4Na$	0.5	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.125	Na_2CO_3	0.5	55	79	20	80
p	B	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{0.1}SO_4Na$	0.25	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.0625	Na_2CO_3	0.5	55	81	24	85
r	B + 14% Toluene	*n*-$C_{16\text{-}18}PO_7EO_{0.1}SO_4Na$	0.25	*i*-$C_{13}EO_{13}$	0.0625	Na_2CO_3	0.5	55	55	30	53

[§] No WIII, gels formed instead in the salinity range indicated in the S* column. The SPI values are determined at the negative spike (see Fig. 6).

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

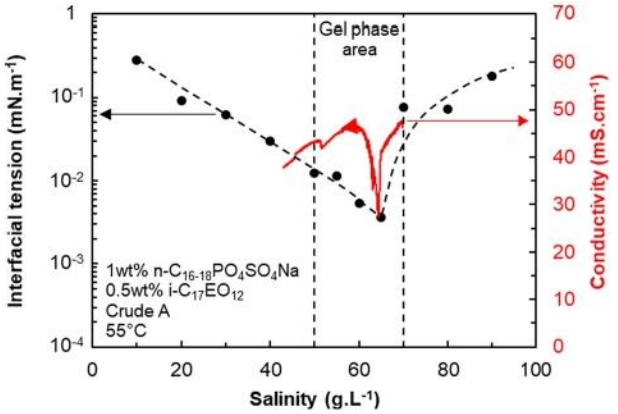


Fig. 6. Identification of the optimum salinity range of a SOW system exhibiting viscous phases at equilibrium (entry f of Table 4) by dynamic SPI monitored by conductimetry while decreasing the aqueous salinity (red curve). Evolution of the W/O interfacial tension (black dots and dashed curve) and gel phase area borders (back dotted vertical lines). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

by a continuous variation of salinity. The system based on *n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ 1% / *i*-$C_{13}EO_{13}$ 0.5% (Table 4 entry a, Fig. 5) forms WIII systems at equilibrium and shows a complete inversion on the dynamic SPI conductivity profile. On the contrary, the system based on *n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ 1% / *i*-$C_{17}EO_{12}$ 0.5% (Table 4 entry f, Fig. 6) does not form WIII systems at equilibrium but rather gel phases on a certain range of salinities. During the dynamic SPI, no clean inversion is observed, however an accident on the conductivity curve is clearly visible. The same behavior occurs for all systems that do not form WIII systems at equilibrium (entries e-g of Table 4) except for the system of entry b, which will be discussed in the following section.

The salinity at which the conductivity shows a negative spike is related to the zone of gel phase formation at equilibrium. For these systems, the oil/water interfacial tension is reduced when approaching the optimal salinity range ($3.6.10^{-2}$ $mN.m^{-1}$ measured for the system described in Table 4, entry f at 65 g/L), however, it does not reach ultra-low values. We can suppose that the co-surfactant chosen in this case is not suitable to promote a fluid interface allowing the inversion of the emulsion during the dynamic salinity scan and the formation of a WIII system at equilibrium.

From a practical point of view, the shape of the conductivity profile during a dynamic SPI can be used as a descriptor of the phase behaviour of petroleum SOW systems regarding their ability to form a WIII microemulsion system or not.

3.3.4. *Use of the dynamic SPI to quantify the influence of formulation variables on the position of the optimum*

Also, the dynamic SPI reveals to be a valuable tool to quantify the influence of cross-parameters on the optimum formulation. Figs. 7 and 8 illustrate the impact of temperature and co-surfactant concentration respectively.

Fig. 7 shows the conductivity profiles during the dynamic SPI of the *n*-$C_{16-18}PO_4SO_4Na$ 1% / *i*-$C_{13}EO_{13}$ 0.5% with crude B in the presence of Na_2CO_3 (Table 3, entries k-m). A temperature increase leads to a decrease of S* at equilibrium and of the SPI under dynamic conditions. Increasing temperature decreases the hydrophilicity of the polyethoxylated nonionic co-surfactant due to the progressive dehydration of the polyethoxylated polar head. The same effect occurs for the propoxylated groups of the hybrid anionic propoxylated sulfate, whereas the ionic head itself becomes more hydrophilic with increasing temperature.

The fact that the addition of propoxylated groups within a homogeneous series of ionic surfactants decreases the global hydrophilicity

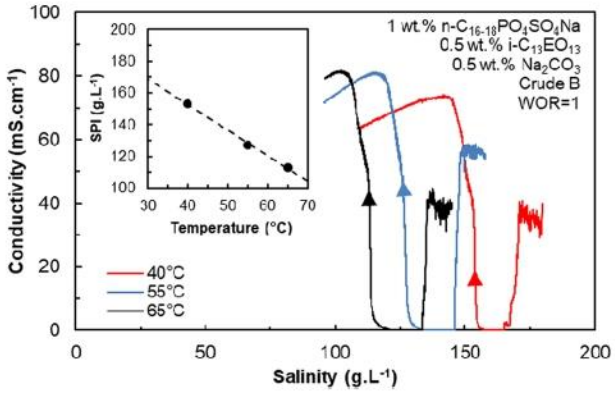


Fig. 7. Influence of temperature on the dynamic SPI of a petroleum SOW system (entries k-m of Table 4).

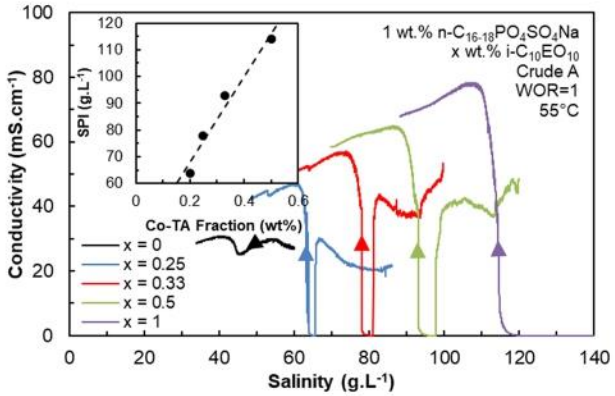


Fig. 8. Influence of the nonionic co-surfactant concentration on the SPI of a petroleum SOW system (Table 4, entries b-d).

towards temperature means that propoxylated groups are more impacted by temperature changes than the ionic head [34,50]. As a consequence, the salinity needed to attain the optimum conditions is lower because the temperature increase has made the surfactant system more hydrophobic, as already mentioned by Hammond *et al.* with the same class of surfactants and model oils [75]. The linear evolution of the SPI value with temperature (insert in Fig. 7) indicates that the surfactant blend as a whole shows a nonionic-type dependence towards temperature (HLD Eq. (3)).

It is important to stress that these dynamic SPI experiments have been performed by continuously decreasing the salinity, as indicated by the direction of the arrows on the conductivity profiles in Fig. 7. Contrary to expectations, a noisy conductivity signal is always measured at high salinity, at the beginning of the experiment, whereas equilibrated systems show a regular WII behavior at these salinities. This phenomenon is due to a poor dispersion of droplets at the beginning of the emulsification, due to the mild stirring and high interfacial tensions, which does not allow to get the expected W/O emulsion. When the salinity approaches the optimal salinity range, the interfacial tension falls, which favors the dispersion of droplets into the expected W/O emulsion morphology, as indicated by the zero-conductivity signal. When salinity further decreases and reaches the optimal salinity, the conductivity sharply increases at the phase inversion towards an O/W morphology.

As the experiments were performed only by decreasing continuously the salinity, we could not evidence hysteresis phenomena, but we can suspect they exist for this type of systems. As highlighted in Fig. 2 in Supplementary information, this hysteresis is more pronounced for crude oil-based systems than for the model system 3 wt% $C_{10}EO_4$/*n*-

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Octane/$NaCl_{(aq)}$ previously studied. However, it does not impede the identification of the SPI even if the viscosity of the crude oil is quite high (176 mPa.s at 25 °C). Fig. 2 in SI also demonstrates that keeping a constant volume during the experiment can increase the precision in the identification of the optimum formulation.

Fig. 8 illustrates the impact of the concentration of nonionic co-surfactant for the *n*-$C_{16\text{-}18}PO_4SO_4Na$ 1% / *i*-$C_{10}EO_{10}$ × % with crude A without alkali (Table 4, entries b–d). Increasing the co-surfactant concentration increases the global hydrophilicity of the surfactant system, as indicated by the higher salinity required to attain the optimum formulation. A similar trend has already been reported by *Salager et al.* who showed that increasing the amount of ethoxylated nonionic surfactant in a nonionic/ionic mixture leads to an increase of optimum salinities [76]. For this system, the dynamic SPI is linearly correlated with the amount of nonionic co-surfactant in the blend, as indicated by the insert in Fig. 8.

In this case also, it is interesting to look at the shapes of the conductivity profiles closely. Again, the salinity has been continuously decreased to pass through the conditions of phase inversion. For the system having the highest co-surfactant content (and therefore also the highest total surfactant concentration), the expected W/O emulsion is obtained at high salinity at the beginning of the experiment, as indicated by the zero-conductivity signal (violet curve in Fig. 8). When the co-surfactant content is reduced (green, red and blue curves), the same phenomenon as the one described in Fig. 7 is observed: the total amount of surfactant and/or the content of co-surfactant are not enough to stabilize properly water droplets in oil at high salinity at the beginning of the experiment (non-zero conductivity). When the salinity approaches the SPI, the oil/water interfacial tension is reduced enough to favor the dispersion and a zero-conductivity is measured. The emulsion then reverts to an O/W emulsion of high conductivity at the SPI. The range in which a W/O emulsion (zero-conductivity signal) is obtained is very reduced for the system with 0.33% co-surfactant (red curve in Fig. 8), and even more for the system containing 0.25% co-surfactant (blue curve in Fig. 8) which does not form WIII systems at equilibrium (Table 2, entry o). For these concentrations, the shape of the conductivity curves during the dynamic SPI gets close to what was observed in Fig. 6, indicating a very narrow area of low interfacial tensions (less than 3 $g.L^{-1}$). A non-inversion is observed when no co-surfactant is added to the formulation (black curve in Fig. 8).

3.3.5. *Accuracy of the determination of optimal salinity by dynamic SPI*

Finally, the data presented in Table 4 are represented graphically in Fig. 9 to highlight the good correspondence between the dynamic SPI and the optimal salinity S* determined at equilibrium. A deviation lower than 10% is observed. These data validate the dynamic SPI method as an alternative to the traditional static scans to find the conditions to reach the optimum formulation.

Its main advantage is a rapid execution - thirty minutes in average - coupled with a limited use of reactants. In the case of systems giving viscous phases instead of WIII microemulsions, a "SPI" is taken at the minimum of conductivity (see Fig. 6) and correlates with the salinity range in which gel phases are formed at equilibrium.

4. Conclusions

In this work, a new method to achieve a fast detection of the optimum formulation of Surfactant/Crude oil/Brine at WOR in the vicinity of 1 is described. It is based on a continuous modification of the salinity of a stirred and thermostated SOW system to cause a dynamic Salinity Phase Inversion (SPI) of the emulsion detected by a sudden jump in conductivity. The study demonstrates that the phase inversions of model and petroleum SOW systems are closely linked to their phase behavior at equilibrium. The SPI experiment can be used to determine optimal salinities in a record time of thirty minutes compared to equilibrium salinity scans carried out in the conventional manner. Moreover, the shape of the conductivity curve was found to be a relevant descriptor for predicting and preventing the formation of viscous phases generated when inappropriate surfactant blends are used with a given crude oil.

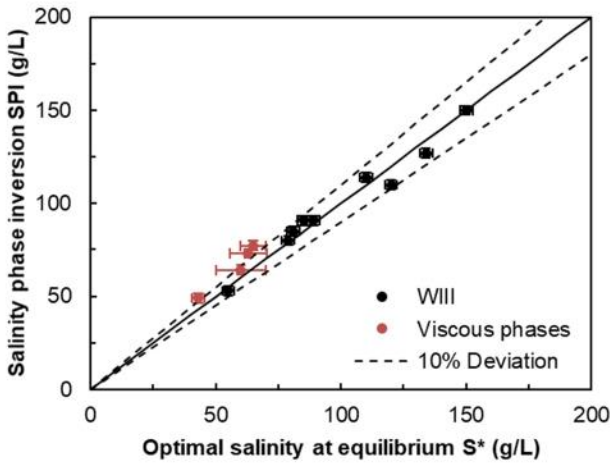


Fig. 9. Correlation between the dynamic salinity of phase inversion SPI and the optimal salinity determined at equilibrium S* for the different petroleum-based SOW systems presented in Table 4. In the case of non-inversion, the SPI is taken at the salinity of the negative spike (see Fig. 6) and it is related to the salinity range of formation of gel phases at equilibrium.

For all these reasons, the dynamic SPI technique is particularly suitable for EOR applications and thanks to its fast implementation, it is particularly efficient for screening a large number of formulations in order to find rapidly the most effective surfactant systems. A variation of the technique is to trigger the phase inversion by continuously modifying the surfactant blend at a constant salinity. These dynamic experimental techniques can be carried out in conjunction with predictive models already described in the literature to accelerate even more the surfactant formulation screening [77–83].

More generally, this method has also a great potential for quantifying the sensitivity of surfactants to electrolytes. This will be described in a forthcoming paper. Finally, the SPI technique could be advantageously implemented to select the most efficient surface-active additives for other crude oil processing operations, such as wellbore cleaning, well injectivity restoration or demulsification.

CRediT authorship contribution statement

Guillaume Lemahieu: Conceptualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Jesús F. Ontiveros:** Conceptualization, Methodology, Writing - review & editing, Supervision. **Nathaniel Terra Telles Souza:** Investigation, Formal analysis, Writing - review & editing. **Valérie Molinier:** Conceptualization, Methodology, Writing - review & editing, Funding acquisition. **Jean-Marie Aubry:** Conceptualization, Methodology, Writing - review & editing, Supervision, Funding acquisition, Project administration.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors would like to thank TOTAL for financing G. Lemahieu PhD thesis and for allowing the publication of this work. BASF is also thanked for providing the EOR surfactant samples.

We would also like to thank Maurice BOURREL and Nicolas

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de G.LEMAHIEU, Université de Lille, 2020
Thèse de Guillaume Lemahieu, Université de Lille, 2020

PASSADE-BOUPAT for helpful discussions about petroleum phase behavior, EOR surfactant formulations and microemulsion correlations. We are also indebted to Corinne RICHARD for her valuable experimental contribution to this work.

Chevreul Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, Région Nord-Pas de Calais and FEDER are also acknowledged for supporting this work.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119928.

References

[1] Boneau DF, Clampitt RL. A surfactant system for the oil-wet sandstone of the North Burbank unit. J Petrol Technol 1977;29:501–6. https://doi.org/10.2118/5820-PA.
[2] Healy RN, Reed RL. Immiscible microemulsion flooding. Soc Petrol Eng J 1977;17:129–39. https://doi.org/10.2118/5817-PA.
[3] Gogarty WB. Status of surfactant or micellar methods. J Petrol Technol 1976;28:93–102. https://doi.org/10.2118/5559-PA.
[4] Schechter RS, Bourrel M. Microemulsions and related systems: formulation, solvency, and physical properties. M. Dekker; 1988.
[5] Bautista JF, Xu R, Fager A, Crouse B, Freed D. In: Improving well injectivity by surfactant flushing - a digital rock study. Lafayette, Louisiana, USA: Society of Petroleum Engineers; 2018. https://doi.org/10.2118/189549-MS.
[6] Pietrangeli G, Quintero L, Jones TA, Benaissa S, Menezes CA, Aubry E, et al. In: Overcoming wellbore cleanup challenges in deepwater wells in West Africa. Lafayette, Louisiana, USA: Society of Petroleum Engineers; 2014. https://doi.org/10.2118/168215-MS.
[7] Bourrel M, Chambu C. The rules for achieving high solubilization of brine and oil by amphiphilic molecules. Soc Petrol Eng J 1983;23:327–38. https://doi.org/10.2118/10676-PA.
[8] Nelson RC, Pope GA. Phase relationships in chemical flooding. Soc Petrol Eng J 1978;18:325–38. https://doi.org/10.2118/6773-PA.
[9] Hirasaki G, Miller CA, Puerto M. Recent advances in surfactant EOR. SPE J 2011;16:889–907. https://doi.org/10.2118/115386-PA.
[10] Kamal MS, Hussein IA, Sultan AS. Review on surfactant flooding: phase behavior, retention, IFT, and field applications. Energy Fuels 2017;31(8):7701–20. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00353.
[11] Bourrel M, Passade-Boupat N. Crude oil surface active species: consequences for enhanced oil recovery and emulsion stability. Energy Fuels 2018;32(3):2642–52. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02811.
[12] Barnes JR, Groen K, On A, Dubey ST, Reznik C, Buijse MA, et al. Controlled hydrophobe branching to match surfactant to crude composition for chemical EOR. In: SPE improved oil recovery symposium. Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2012. https://doi.org/10.2118/154084-MS.
[13] Standard A. Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration-ASTM D 664–11A. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2011.
[14] D02 Committee. Test method for base number of petroleum products by potentiometric perchloric acid titration. ASTM International; n.d. https://doi.org/10.1520/D2896-07.
[15] Passade-Boupat N, Zhou H, Rondon-Gonzalez M. Asphaltene precipitation from crude oils: how to predict it and to anticipate treatment?. In: SPE middle east oil and gas show and conference. Manama, Bahrain: Society of Petroleum Engineers; 2013. https://doi.org/10.2118/164184-MS.
[16] Fan T, Wang J, Buckley JS. Evaluating crude oils by SARA analysis. In: SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma: Society of Petroleum Engineers; 2002. https://doi.org/10.2118/75228-MS.
[17] Queste S, Salager JL, Strey R, Aubry JM. The EACN scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams. J Colloid Interface Sci 2007;312(1):98–107. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.004.
[18] Huh C. Interfacial tensions and solubilizing ability of a microemulsion phase that coexists with oil and brine. J Colloid Interface Sci 1979;71(2):408–26. https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90249-2.
[19] Huh C. Equilibrium of a microemulsion that coexists with oil or brine. Soc Petrol Eng J 1983;23:829–47. https://doi.org/10.2118/10728-PA.
[20] Sottmann T, Strey R. Ultralow interfacial tensions in water–n-alkane–surfactant systems. J Chem Phys 1997;106(20):8606–15. https://doi.org/10.1063/1.473916.
[21] Princen HM, Zia IYZ, Mason SG. Measurement of interfacial tension from the shape of a rotating drop. J Colloid Interface Sci 1967;23(1):99–107. https://doi.org/10.1016/0021-9797(67)90090-2.
[22] Salager J-L, Antón RE, Anderez JM, Aubry J-M. Formulation des micro-émulsions par la méthode HLD. Techniques de l'Ingénieur 2001;157:2001.
[23] Shinoda K, Arai H. The correlation between phase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier. J Phys Chem 1964;68(12):3485–90. https://doi.org/10.1021/j100794a007.
[24] Shinoda K, Arai H. The effect of phase volume on the phase inversion temperature of emulsions stabilized with nonionic surfactants. J Colloid Interface Sci 1967;25(3):429–31. https://doi.org/10.1016/0021-9797(67)90051-3.
[25] Salager JL, Loaiza-Maldonado I, Minana-Perez M, Silva F. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion Part I: relationship between equilibrium phase behavior and emulsion type and stability. J Dispersion Sci Technol 1982;3(3):279–92. https://doi.org/10.1080/01932698208943642.
[26] Salager JL, Miñana-Pérez M, Pérez-Sánchez M, Ramfrez-Gouveia M, Rojas CI. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion Part III: the two kinds of emulsion inversion. J Dispersion Sci Technol 1983;4:313–29. https://doi.org/10.1080/01932698308943373.
[27] Pizzino A, Molinier V, Catté M, Ontiveros JF, Salager J-L, Aubry J-M. Relationship between phase behavior and emulsion inversion for a well-defined surfactant (C 10 E 4)/ n -octane/water ternary system at different temperatures and water/oil ratios. Ind Eng Chem Res 2013;52(12):4527–38. https://doi.org/10.1021/ie302772u.
[28] Smith DH, Lim K-H. A study of the morphologies and inversions of model oilfield dispersions. SPE Prod Eng 1990;5:265–9. https://doi.org/10.2118/18496-PA.
[29] Lira K-H, Smith DH. Electrical conductivities of concentrated emulsions and their fit by conductivity models. J Dispersion Sci Technol 1990;11(5):529–45. https://doi.org/10.1080/01932699008943276.
[30] Charin RM, Araújo BC, Farias AC, Tavares FW, Nele M. Studies on transitional emulsion phase inversion using the steady state protocol. Colloids Surf, A 2015;484:424–33. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.08.003.
[31] Ontiveros JF, Pierlot C, Catté M, Molinier V, Salager J-L, Aubry J-M. Structure–interfacial properties relationship and quantification of the amphiphilicity of well-defined ionic and non-ionic surfactants using the PIT-slope method. J Colloid Interface Sci 2015;448:222–30. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.028.
[32] Ontiveros JF, Pierlot C, Catté M, Molinier V, Salager J-L, Aubry J-M. A simple method to assess the hydrophilic lipophilic balance of food and cosmetic surfactants using the phase inversion temperature of C10E4/n-octane/water emulsions. Colloids Surf, A 2014;458:32–9. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.058.
[33] Ontiveros JF, Pierlot C, Catté M, Salager J-L, Aubry J-M. Determining the Preferred Alkane Carbon Number (PACN) of nonionic surfactants using the PIT-slope method. Colloids Surf, A 2018;536:30–7. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.002.
[34] Lemahieu G, Ontiveros JF, Molinier V, Aubry J-M. Using the dynamic Phase Inversion Temperature (PIT) as a fast and effective method to track optimum formulation for Enhanced Oil Recovery. J Colloid Interface Sci 2019;557:746–56. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.050.
[35] Pierlot C, Ontiveros JF, Catté M, Salager J-L, Aubry J-M. Cone–plate rheometer as reactor and viscosity probe for the detection of transitional phase inversion of Brij30–isopropyl Myristate–water model emulsion. Ind Eng Chem Res 2016;55(14):3990–9. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00399.
[36] Salager JL, Mi∗ana-Pérez M, Andérez JM, Grosso JL, Rojas CI, Layrisse I, INTEVEP SA. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion Part II: viscosity of emulsified systems. J Dispersion Sci Technol 1983;4(2):161–73. https://doi.org/10.1080/01932698308943361.
[37] Allouche J, Tyrode E, Sadtler V, Choplin L, Salager J-L. Simultaneous conductivity and viscosity measurements as a technique to track emulsion inversion by the phase-inversion-temperature method. Langmuir 2004;20(6):2134–40. https://doi.org/10.1021/la035334r.
[38] Tolosa L-I, Forgiarini A, Moreno P, Salager J-L. Combined effects of formulation and stirring on emulsion drop size in the vicinity of three-phase behavior of surfactant−oil water systems. Ind Eng Chem Res 2006;45(11):3810–4. https://doi.org/10.1021/ie060102j.
[39] Charin RM, Nele M, Tavares FW. Transitional phase inversion of emulsions monitored by in situ near-infrared spectroscopy. Langmuir 2013;29(20):5995–6003. https://doi.org/10.1021/la4007263.
[40] de Oliveira Honse S, Kashefi K, Charin RM, Tavares FW, Pinto JC, Nele M. Emulsion phase inversion of model and crude oil systems detected by near-infrared spectroscopy and principal component analysis. Colloids Surf, A 2018;538:565–73. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.11.028.
[41] Pizzino A, Rodriguez MP, Xuereb C, Catté M, Van Hecke E, Aubry J-M, Salager J-L. Light backscattering as an indirect method for detecting emulsion inversion. Langmuir 2007;23(10):5286–8. https://doi.org/10.1021/la070090m.
[42] Pizzino A, Catté M, Van Hecke E, Salager J-L, Aubry J-M. On-line light backscattering tracking of the transitional phase inversion of emulsions. Colloids Surf, A 2009;338(1-3):148–54. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.05.041.
[43] Shinoda K, Saito H. The stability of O/W type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers: the emulsification by PIT-method. J Colloid Interface Sci 1969;30(2):258–63. https://doi.org/10.1016/S0021-9797(69)80012-3.
[44] Shinoda K, Takeda H. The effect of added salts in water on the hydrophile-lipophile balance of nonionic surfactants: the effect of added salts on the phase inversion temperature of emulsions. J Colloid Interface Sci 1970;32(4):642–6. https://doi.org/10.1016/0021-9797(70)90157-8.
[45] Shinoda K, Kunieda H. Conditions to produce so-called microemulsions: factors to increase the mutual solubility of oil and water by solubilizer. J Colloid Interface Sci 1973;42(2):381–7. https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90303-2.
[46] Salager JL, Quintero L, Ramos E, Anderez JoséM. Properties of surfactant/oil/water emulsified systems in the neighborhood of the three-phase transition. J Colloid Interface Sci 1980;77(1):288–9. https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90447-6.
[47] SCRIVEN LE. Equilibrium bicontinuous structure. Nature 1976;263(5573):123–5. https://doi.org/10.1038/263123a0.

© 2020 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

[48] Chan KS, Shah DO. The effect of surfactant partitioning on the phase behavior and phase inversion of the middle phase microemulsions. In: SPE oilfield and geothermal chemistry symposium, Houston, Texas: Society of Petroleum Engineers; 1979. https://doi.org/10.2118/7869-MS.
[49] Kunz W, Testard F, Zemb T. Correspondence between curvature, packing parameter, and hydrophilic–lipophilic deviation scales around the phase-inversion temperature. Langmuir 2009;25(1):112–5. https://doi.org/10.1021/la8028879.
[50] Lemahieu G, Ontiveros JF, Molinier V, Aubry J. Revisiting the phase inversion temperature as a practical tool for EOR applications. In: IOR 2019 – 20th European Symposium on Improved Oil Recovery, Pau, France; 2019. https://doi.org/10.3997/2214-4609.201900166.
[51] Kunieda H, Yamagata M. Mixing of nonionic surfactants at water-oil interfaces in microemulsions. Langmuir 1993;9(12):3345–51. https://doi.org/10.1021/la00036a005.
[52] Antón RE, Castillo P, Salager JL. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion Part IV: emulsion inversion temperature. J Dispersion Sci Technol 1986;7(3):319–29. https://doi.org/10.1080/01932698608943463.
[53] Antón R, Rivas H, Salager J-L. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part X: emulsions made with anionic-nonionic surfactant mixtures. J Dispersion Sci Technol 1996;17(6):553–66. https://doi.org/10.1080/01932699608943524.
[54] Márquez L, Graciaa A, Lachaise J, Salager J-L, Zambrano N. Hysteresis behaviour in temperature-induced emulsion inversion: hysteresis in temperature-induced emulsion inversion. Polym Int 2003;52:590–3. https://doi.org/10.1002/pi.1046.
[55] Aubry J-M, Ontiveros JF, Salager J-L, Nardello-Rataj V. Use of the normalized hydrophilic-lipophilic-deviation (HLDN) equation for determining the equivalent alkane carbon number (EACN) of oils and the preferred alkane carbon number (PACN) of nonionic surfactants by the fish-tail method (FTM). Adv Colloid Interface Sci 2020;276:102099. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102099.
[56] Witthayapanyanon A, Harwell JH, Sabatini DA. Hydrophilic–lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants. J Colloid Interface Sci 2008;325(1):259–66. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.05.061.
[57] Kahlweit M, Strey R, Schomaecker R, Haase D. General patterns of the phase behavior of mixtures of water, nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes. 2. Langmuir 1989;5(2):305–15. https://doi.org/10.1021/la00086a002.
[58] Graciaa A, Lachaise J, Sayous JG, Grenier P, Yiv S, Schechter RS, Wade WH. The partitioning of complex surfactant mixtures between oil/water/microemulsion phases at high surfactant concentrations. J Colloid Interface Sci 1983;93(2):474–86. https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90431-9.
[59] Sager WFC. Systematic study on the influence of impurities on the phase behavior of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate microemulsions. Langmuir 1998;14(22):6385–95. https://doi.org/10.1021/la9709608.
[60] Rosen MJ, Kunjappu JT. Surfactants and interfacial phenomena. 4th ed. Hoboken, N.J: Wiley; 2012.
[61] Salager J-L, Forgiarini AM, Bullón J. How to attain ultralow interfacial tension and three-phase behavior with surfactant formulation for enhanced oil recovery: a review. Part 1. Optimum formulation for simple surfactant–oil–water ternary systems. J Surfact Deterg 2013;16(4):449–72. https://doi.org/10.1007/s11743-013-1470-4.
[62] Healy RN, Reed RL, Stenmark DG. Multiphase microemulsion systems. Soc Petrol Eng J 1976;16:147–60. https://doi.org/10.2118/5565-PA.
[63] Verkruyse LA, Salter SJ. Potential use of nonionic surfactants in micellar flooding. In: SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium. Phoenix, Arizona: Society of Petroleum Engineers; 1985. https://doi.org/10.2118/13574-MS.
[64] Graciaa A, Fortney LN, Schechter RS, Wade WH, Yiv S. Criteria for structuring surfactants to maximize solubilization of oil and water: Part 1-commercial nonionics. Soc Petrol Eng J 1982;22:743–9. https://doi.org/10.2118/9815-PA.
[65] Barakat Y, Fortney LN, Schechter RS, Wade WH, Yiv SH, Graciaa A. Criteria for structuring surfactants to maximize solubilization of oil and water. J Colloid Interface Sci 1983;92(2):561–74. https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90177-7.
[66] Salager J-L, Forgiarini AM, Márquez L, Manchego L, Bullón J. How to attain an ultralow interfacial tension and a three-phase behavior with a surfactant formulation for enhanced oil recovery: a review. Part 2. performance improvement trends from Winsor's premise to currently proposed inter- and intra-molecular mixtures. J Surfact Deterg 2013;16(5):631–63. https://doi.org/10.1007/s11743-013-1485-x.
[67] Wade WH, Morgan JC, Schechter RS, Jacobson JK, Salager JL. Interfacial tension and phase behavior of surfactant systems. Soc Petrol Eng J 1978;18:242–52. https://doi.org/10.2118/6844-PA.
[68] Binks BP, Meunier J, Abillon O, Langevin D. Measurement of film rigidity and interfacial tensions in several ionic surfactant-oil-water microemulsion systems. Langmuir 1989;5(2):415–21. https://doi.org/10.1021/la00086a022.
[69] Bourrel M, Koukounis Ch, Schechter R, Wade W. Phase and interfacial tension behavior of nonionic surfactants. J Dispersion Sci Technol 1980;1(1):13–35. https://doi.org/10.1080/01932698008962159.
[70] Zhao P, Jackson A, Britton C, Kim DH, Britton LN, Levitt D, et al. Development of high-performance surfactants for difficult oils. In: SPE symposium on improved oil recovery, Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2008. https://doi.org/10.2118/113432-MS.
[71] Levitt D, Jackson A, Heinson C, Britton LN, Malik T, Dwarakanath V, et al. Identification and evaluation of high-performance EOR surfactants. In: SPE/DOE symposium on improved oil recovery, Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2006. https://doi.org/10.2118/100089-MS.
[72] Tagavifar M, Fortenberry R, de Rouffignac E, Sepehrnoori K, Pope GA. Heavy-oil recovery by combined hot water and alkali/cosolvent/polymer flooding. SPE J 2016;21:074–86. https://doi.org/10.2118/170161-PA.
[73] Molinier V, Klimenko A, Loriau M, Ligiero L, Bourrel M, Passade-Boupat N. Isolation and characterization of endogenous crude oil surface active species and their implication in the formulation of surfactants for EOR, Pau, France: 2019. https://doi.org/10.3997/2214-4609.201900111.
[74] Kiran SK, Acosta EJ, Moran K. Evaluating the hydrophilic–lipophilic nature of asphaltenic oils and naphthenic amphiphiles using microemulsion models. J Colloid Interface Sci 2009;336(1):304–13. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.053.
[75] Hammond CE, Acosta EJ. On the characteristic curvature of alkyl-polypropylene oxide sulfate extended surfactants. J Surfact Deterg 2012;15(2):157–65. https://doi.org/10.1007/s11743-011-1303-2.
[76] Salager J-L, Forgiarini AM, Rondón MJ. How to attain ultralow interfacial tension and three-phase behavior with a surfactant formulation for enhanced oil recovery: a review—Part 3. Practical procedures to optimize the laboratory research according to the current state of the art in surfactant mixing. J Surfact Deterg 2017;20(1):3–19. https://doi.org/10.1007/s11743-016-1883-y.
[77] Buijse MA, Tandon K, Jain S, Handgraaf J-W, Fraaije J. Surfactant optimization for EOR using advanced chemical computational methods. In: SPE improved oil recovery symposium, Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2012. https://doi.org/10.2118/154212-MS.
[78] Solairaj S, Britton C, Lu J, Kim DH, Weerasooriya U, Pope GA. New correlation to predict the optimum surfactant structure for EOR. In: SPE improved oil recovery symposium, Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers; 2012. https://doi.org/10.2118/154262-MS.
[79] Fraaije JGEM, Tandon K, Jain S, Handgraaf J-W, Buijse M. Method of moments for computational microemulsion analysis and prediction in tertiary oil recovery. Langmuir 2013;29(7):2136–51. https://doi.org/10.1021/la304505u.
[80] Buijse MA, Tandon K, Jain S, Jain A, Handgraaf J-W, Fraaije JGEM. Accelerated surfactant selection for EOR using computational methods. In: SPE enhanced oil recovery conference, Kuala Lumpur, Malaysia: Society of Petroleum Engineers; 2013. https://doi.org/10.2118/165268-MS.
[81] Jin L, Jamili A, Li Z, Lu J, Luo H, Ben Shiau BJ, Delshad M, Harwell JH. Physics based HLD–NAC phase behavior model for surfactant/crude oil/brine systems. J Petrol Sci Eng 2015;136:68–77. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.10.039.
[82] Ghosh S, Johns RT. Dimensionless equation of state to predict microemulsion phase behavior. Langmuir 2016;32(35):8969–79. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02666.
[83] Ghosh S, Johns RT. An equation-of-state model to predict surfactant/oil/brine-phase behavior. SPE J 2016;21:1106–25. https://doi.org/10.2118/170927-PA.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Résumé

Ce mémoire traite de l'influence des tensioactifs synthétiques et des amphiphiles endogènes des huiles pétrolières sur l'obtention de la formulation optimale dans le cadre de la récupération améliorée du pétrole (EOR). L'inversion de phase dynamique de systèmes Tensioactifs/Huile pétrolière/Saumure émulsionnés à WOR=1 s'est avérée être une méthode efficace et rapide pour déterminer les conditions opératoires de formation de microémulsions de type WIII, caractérisées par des tensions interfaciales ultra-basses entre les phases aqueuse et huileuse. Cette technique permet, en outre, d'étudier les effets croisés de la température et de la salinité sur les formulations pétrolières, et de déduire les paramètres à appliquer pour atteindre la formulation optimale. L'inversion de phase a ainsi été mise à profit pour quantifier les propriétés interfaciales des huiles pétrolières à travers la notion d'EACN, et d'en montrer les limites dans le cas de ces huiles complexes. Par ailleurs, cette méthode dynamique a permis de caractériser les tensioactifs synthétiques commerciaux et les espèces amphiphiles endogènes du pétrole. Pour cela, l'évolution de la salinité (SPI-Slope) ou de la température (PIT-Slope) d'inversion de phase du système de référence $C_{10}E_4$/*n*-octane/$NaCl_{aq}$ (f_w=0,5) avec l'ajout de tensioactifs a permis d'établir le premier classement des tensioactifs en fonction de ces deux variables de formulation. Ce mémoire présente également l'extraction des espèces amphiphiles endogènes de divers pétroles bruts par une microémulsion optimale et leur caractérisation par spectrométrie de masse haute résolution. Finalement, en exploitant les données de l'inversion de phase, différents descripteurs de l'activité interfaciale des tensioactifs et des huiles ont pu être utilisés pour prédire les conditions d'obtention de la formulation optimale pour le domaine EOR. Les descripteurs obtenus sont un point de départ important pour simplifier le choix des tensioactifs à utiliser pour un brut donné dans des conditions de température et salinité fixées.

Abstract

This manuscript deals with the influence of synthetic surfactants added and the endogenous surfactants of crude oil on the optimum formulation obtainment in the field of enhanced oil recovery (EOR). The dynamic phase inversion of Surfactant/Crude oil/Brine emulsified systems at WOR=1 turns out to be a fast and efficient practical tool to assess the conditions to obtain WIII microemulsions which are specific of ultra-low interfacial tensions between crude oil and aqueous phases. This technique allows to study the crossed effects of temperature and salinity on petroleum formulations, and also to find the parameters to apply in order to reach the optimum formulations. The dynamic phase inversion has also be used to quantify the interfacial activity of crude oils through the EACN concept, as well as showing its limitations in the case of these complex oils. Furthermore, this dynamic method succeeds in characterizing the trade synthetic surfactants and the endogenous amphiphilic species of crude oils. To this end, the evolution of the salinity (SPI-Slope) or the temperature (PIT-Slope) phase inversion of the reference system $C_{10}E_4$/*n*-octane/$NaCl_{aq}$ (f_w=0,5) with the surfactant addition has allowed to schedule the first surfactant classification towards these two formulation variables. This manuscript presents also the extraction of endogenous surfactants of several crude oils by an optimal WIII microemulsion and their characterization according to high resolution mass spectrometry techniques. Finally, by exploiting the phase inversion data, different descriptors of surfactants and oils interfacial activities can be used to predict the optimum formulation conditions for EOR applications. The obtained descriptors are a starting point to simplify the choice of surfactants to use for a given crude oil at fixed temperature and salinity conditions.

© 2020 Tous droits réservés.