



**HAL**  
open science

# Propriétés interfaciales du CO<sub>2</sub>: application aux écoulements en pression et en température.

Carlos Chalbaud

► **To cite this version:**

Carlos Chalbaud. Propriétés interfaciales du CO<sub>2</sub>: application aux écoulements en pression et en température.. Chimie. Arts et Métiers ParisTech, 2007. Français. NNT: 2007ENAM0009 . pastel-00002715

**HAL Id: pastel-00002715**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00002715>**

Submitted on 24 Sep 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

## THÈSE

pour obtenir le grade de

**Docteur**

de

**l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité "Mécanique"

*présentée et soutenue publiquement  
par*

**Carlos CHALBAUD**

le 5 juillet 2007

**PROPRIETES INTERFACIALES DU CO<sub>2</sub>. APPLICATION AUX  
ÉCOULEMENTS EN MILIEU POREUX EN PRESSION ET  
TEMPERATURE**

*Directeur de thèse : Henri BERTIN*

Jury :

**M. Michel COMBARNOUS**, Professeur Émérite Université Bordeaux I ..... Président  
**M. Alain BONNEVILLE**, Professeur, Institut de Physique du Globe de Paris..... Rapporteur  
**M. Daniel BROSETA**, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour..... Rapporteur  
**M. Patrick EGERMANN**, Docteur, Coordinateur de recherche, Gaz de France .... Examineur  
**M. Henri BERTIN**, DR CNRS, TREFLE ..... Examineur  
**M. Michel ROBIN**, Docteur, Ingénieur Principal, IFP ..... Examineur

**Laboratoire de Transferts, Écoulements, Fluides et Énergétique (TREFLE)**  
*ENSAM, CER de Bordeaux*



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer de très sincères remerciements à Patrick Egermann tout d'abord en tant que chef de projet et responsable de tâche "*Évaluation des Opérations de Stockage*" et en tant que examinateur de cette thèse. Ses conseils, son soutien et surtout l'intérêt qu'il a témoigné à ce travail m'ont permis de mener à bien cette thèse.

Je remercie Vincent Richard, tout d'abord en tant que directeur de la Division d'Ingénierie de Réservoir et puis en tant que Directeur Adjoint du Centre de Résultats d'Exploration et Production à l'Institut Français du Pétrole, Madame Olga Vizika, tout d'abord en tant que chef du département de Péetrophysique et puis en tant que directeur de la Division d'Ingénierie de Réservoir, pour m'avoir accueilli.

Je tiens également à remercier Henri Bertin, DR au CNRS, pour avoir accepté d'être le directeur de cette thèse. Ses remarques et corrections ont toujours été très pertinentes. Je voudrais maintenant remercier M. Broseta, professeur à l'Université de Pau et des pays de l'Adour et M. Bonneville, professeur à l'Institut du Physique du Globe de Paris, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire de thèse. Je remercie également M. Combarnous, professeur émérite l'Université de Bordeaux I pour avoir accepté d'être examinateur et président du jury de cette thèse.

Je dois aussi remercier tous les permanents de la division d'ingénierie de réservoirs de l'IFP qui ont de près ou de loin, suivi mon travail. Je remercie spécialement à Yann Le Gallo et Laurent Trenty qui ont guidé les travaux de simulation réalisée dans le cadre de cette thèse. Je remercie Jean-Marc Lombard pour son soutien et sa contribution à la réalisation e interprétation des expériences de laboratoire. Je remercie également à Joëlle Behot, Sadia Shaïek, Frédéric Martin et Benoît Prempain pour son énorme contribution aux expériences de laboratoire réalisées dans cette thèse. La liste des thesards et des chercheurs que je dois remercier serait trop longue pour l'inclure dans ce document. Un remerciement particulier est réservé à Carolina Romero et à Arjan Kamp.

Pour ce travail de même que pour toutes mes activités j'ai eu le soutien moral et l'intérêt constant de ma famille et mes amis au Venezuela. Je remercie très spécialement à mes parents Luis et Zunilde Chalbaud, à mes trois soeurs Maria Gabriela, Ligia et Adriana et à mes amis Humberto, Luis Andrés, Antonio Ricoy et Rafael Tomas Caldera.

Le plus grand de tous les remerciements est réservé à ma femme, Patricia, sa patience, son support et sa joie ont beaucoup contribuées à l'aboutissement de ce travail.



*à mon père...*



### Ce travail a donné lieux aux publications suivantes

**Chalbaud, C.**, Robin, M., Bertin, H. et Egermann, P.: *Interfacial Tension and Wettability in CO<sub>2</sub> Storage*. En préparation pour soumission au *Advances in Water Resources*.

**Chalbaud, C.**, Lombard, J-M., Robin, M., Bertin, H. et Egermann, P.: *Interfacial Properties in CO<sub>2</sub> Storage*". En préparation pour soumission au *Oil & Gas Journal*.

**Chalbaud, C.**, Lombard, J-M., Martin, F., Robin, M., Bertin, H. et Egermann, P.: *Two Phase Flow Properties of Brine-CO<sub>2</sub> Systems in Carbonate Core: Influence of Wettability on Pc and kr*, Paper SPE 111420, **2007**, SPE/EAGE Reservoir Characterization & Simulation Conference Abu Dhabi, UAE, Oct. 28-31. Soumis à revision au *SPE Reservoir Engineering and Evaluation Journal*.

**Chalbaud, C.**, Robin, M., Békri, S. et Egermann, P.: *Wettability Impact of CO<sub>2</sub> Storage in Aquifers: Visualization and Quantification Using Micromodels Pore Network Model and Reservoir Simulations*, Paper SCA A16, **2007**, Proceedings-International Symposium of the Society of Core Analysis, Calgary, September 10-12.

**Chalbaud, C.**, Robin, M. et Egermann, P.: *Interfacial Tension Data and Correlations of Brine-CO<sub>2</sub> Systems under Reservoir Conditions*, Paper SPE 102918, **2006**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, Septembre 24-27. Soumis à revision au *SPE Reservoir Engineering and Evaluation Journal*.

Egermann, P., **Chalbaud, C.**, Duquerroix, J-P., et LeGallo, Y.: *An Integrated Approach to Parameterize Reservoir Models for CO<sub>2</sub> Injection in Aquifers*, Paper SPE 102308, **2006**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, Septembre 24-27. Soumis à revision au *SPE Reservoir Engineering and Evaluation Journal*.

**Chalbaud, C.**, Robin, M. et Egermann, P.: *Interfacial Tension of Brine/CO<sub>2</sub> at Reservoir Conditions*, 2006, Proceedings 8<sup>th</sup> International Conference of Green House Gas Technologies, GHGT-8, Trondheim, Juin 19 – 22.



# Table des Matières

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>23</b>
1.1 PROBLÉMATIQUE GÉNÉRALE: LE STOCKAGE GÉOLOGIQUE DU CO <sub>2</sub> .....	23
<i>i.1.1 Réservoirs de brut.....</i>	<i>25</i>
<i>i.1.2 Réservoirs de gaz.....</i>	<i>25</i>
<i>i.1.3 Aquifères profonds.....</i>	<i>26</i>
<i>i.1.4 CO<sub>2</sub> supercritique .....</i>	<i>27</i>
1.2 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS DE LA THÈSE.....	30
1.3 DESCRIPTIF DU RAPPORT .....	31
<b>1 TENSIONS INTERFACIALES SAUMURE-CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>33</b>
1.1 INTRODUCTION .....	35
1.1.1 ÉNERGIE LIBRE DE SURFACE ET TENSION SUPERFICIELLE .....	36
1.1.2 Adsorption .....	38
1.1.3 Interfaces courbes.....	39
1.2 BIBLIOGRAPHIE .....	40
1.2.1 Méthodes de mesure de la tension interfaciale .....	40
1.2.2 Tension interfaciale eau pure – CO <sub>2</sub> .....	44
1.2.3 Tension interfaciale saumure – CO <sub>2</sub> .....	46
1.3 MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES .....	48
1.3.1 Caractérisation des fluides.....	48
1.3.2 Dispositif expérimental.....	49
1.3.3 Protocole expérimental.....	51
1.4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS .....	54
1.4.1 Effets de la pression et de la température .....	54
1.4.2 Effets de la salinité .....	61
1.5 POSSIBLES IMPLICATIONS SUR LE STOCKAGE GÉOLOGIQUE.....	63
1.6 MODÉLISATION DE LA TENSION INTERFACIALE .....	66
1.6.1 La corrélation de Hebach et al. (2002).....	66
1.6.2 La méthode du gradient linéaire .....	67
1.6.3 Le modèle du Parachor .....	68
1.6.4 La corrélation de Firoozabadi & Ramey (1988).....	69
1.6.5 La corrélation de Chalbaud et al. (2006).....	70
1.7 CONCLUSIONS .....	73
<b>2 UTILISATION DES MICROMODÈLES À MOUILLABILITÉ CONTRÔLÉE POUR UNE ÉTUDE QUALITATIVE DE LA DISTRIBUTION DES FLUIDES (EAU/CO<sub>2</sub>) EN MILIEU POREUX .....</b>	<b>75</b>
2.1 INTRODUCTION .....	77
2.1.1 Énergie de cohésion .....	77
2.1.2 Étalement sur un substrat fluide.....	77
2.1.3 Étalement sur un substrat solide (Mouillage).....	79
2.1.4 La mouillabilité en milieux poreux.....	81
2.1.5 Altération de la mouillabilité d'une surface .....	82
2.2 BIBLIOGRAPHIE .....	84
2.2.1 Historique et construction des micromodèles .....	84
2.2.2 Mouillabilité et distribution des fluides dans le milieu poreux .....	84
2.2.3 Micromodèles à l'IFP.....	87

2.2.4	<i>Procédés d'injection de CO<sub>2</sub> ou d'autres gaz dans des milieux models</i> .....	89
2.2.5	<i>Théorie DLVO (Derjaguin &amp; Landau, 1941 et Verwey &amp; Overbeek, 1948)</i> .....	91
2.3	MATÉRIEL ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	97
2.3.1	<i>Caractérisation des fluides</i> .....	97
2.3.2	<i>Fabrication des micromodèles (Robin et Shaïek, 2006)</i> .....	97
2.3.3	<i>Altération de la mouillabilité des micromodèles</i> .....	104
2.3.4	<i>Dispositif expérimental (Robin et Shaïek, 2006)</i> .....	106
2.3.5	<i>Protocole expérimental</i> .....	109
2.4	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS .....	110
2.4.1	<i>Milieux mouillables à l'eau</i> .....	118
2.4.2	<i>Milieux mouillables à l'huile et de mouillabilité intermédiaire</i> .....	119
2.5	CONCLUSIONS .....	120
<b>3</b>	<b>ÉCOULEMENT DU CO<sub>2</sub> EN MILIEUX POREUX: PROPRIÉTÉS CAPILLAIRES ET PERMÉABILITÉS RELATIVES .....</b>	<b>123</b>
3.1	INTRODUCTION .....	125
3.1.1	<i>Pourquoi est-il nécessaire de modéliser les opérations de stockage du CO<sub>2</sub>? ..</i>	125
3.1.2	<i>Mesures des propriétés pétrophysiques</i> .....	126
3.1.3	<i>Le principe des mesures par rayons X</i> .....	127
3.1.4	<i>Interprétation des expériences</i> .....	128
3.1.5	<i>Études antérieures de modélisation de l'injection du CO<sub>2</sub> en milieu poreux</i> .....	131
3.2	MATÉRIEL ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	132
3.2.1	<i>Nature des échantillons de roche et des fluides utilisés</i> .....	132
3.2.2	<i>Dispositifs expérimentaux</i> .....	134
3.2.3	<i>Protocoles expérimentaux</i> .....	137
3.3	EXPÉRIENCES ET INTERPRÉTATIONS NUMÉRIQUES .....	138
3.3.1	<i>Conditions opératoires des expériences</i> .....	138
3.3.2	<i>Traitement des résultats expérimentaux</i> .....	139
3.3.3	<i>Descriptif du simulateur utilisé</i> .....	140
3.4	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS .....	142
3.4.1	<i>Efficacité du déplacement et paramétrisation du modèle</i> .....	142
3.4.2	<i>Calage historique des expériences</i> .....	145
3.4.3	<i>Estimation des propriétés pétrophysiques à partir des mesures locales : Pc et kr</i> .....	151
3.5	CONCLUSIONS .....	163
<b>4</b>	<b>ÉTUDE NUMÉRIQUE DE L'INFLUENCE DE LA MOUILLABILITÉ SUR LE STOCKAGE DE CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>167</b>
4.1	INTRODUCTION .....	169
4.1.1	<i>Modélisation par réseaux de pores (de l'anglais Pore Network Modeling, PNM)</i> .....	169
4.1.2	<i>Notre approche</i> .....	170
4.2	ÉCHELLE DE L' ÉCHANTILLON .....	173
4.3	ÉCHELLE DU RÉSERVOIR .....	177
4.4	CONCLUSIONS .....	185
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>187</b>
5.1	PRINCIPAUX RÉSULTATS OBTENUS. ....	189
5.2	ORIGINALITÉ ET CONTRIBUTION SCIENTIFIQUE.....	191
5.3	PERSPECTIVES. ....	191

<b>6</b>	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>193</b>
<b>7</b>	<b>ANNEXES .....</b>	<b>209</b>



## Liste des Figures

Figure 1 : Concentrations des gaz à effet de serre dans l'atmosphère et l'énergie radiative associée (Orr, 2004).....	24
Figure 2 : Options de stockage géologique du CO <sub>2</sub> (Nogueira & Mamora, 2005). .....	24
Figure 3 : Densité molaire du CO <sub>2</sub> et du CH <sub>4</sub> en fonction de la pression et la température (Orr, 2004).....	26
Figure 4 : Isothermes de masse volumique en fonction de la pression du CO <sub>2</sub> (Clifford, 1998).....	28
Figure 5 : Diagramme des phases du CO <sub>2</sub> .....	29
Figure 6 : Schéma des forces attractives à l'intérieur des fluides et près de l'interface. ....	35
Figure 7 : Modèles d'interface (Briant, 1989). ....	36
Figure 8 : Étirage d'une lame liquide.....	37
Figure 9 : Schéma représentant la surface de Gibbs ( Briant, 1989). ....	38
Figure 10 : Interface courbe dans un capillaire. ....	39
Figure 11 : Schéma d'une goutte pendante ( Harrison, 1998). ....	41
Figure 12 : Montage type pour la détermination de l'IFT à partir de la forme de la goutte pendante (ou montante). ....	43
Figure 13 : Valeurs de la tension interfaciale eau-CO <sub>2</sub> en fonction de la pression pour différentes températures. ....	44
Figure 14 : IFT Eau/CO <sub>2</sub> en fonction du temps.....	45
Figure 15 : Valeurs d'IFT obtenues à la même température avec deux positions différentes du thermocouple: les carrés représentent un thermocouple proche de la goutte, les cercles un thermocouple dans la paroi de la cellule (Hebach <i>et al.</i> , 2002). ....	46
Figure 16 : Tension Interfaciale saumure NaCl-air (Argaud, 1992) .....	47
Figure 17 : Étapes de préparation de la charge de CO <sub>2</sub> .....	48
Figure 18 : Masse volumique eau saturée en CO <sub>2</sub> . Eau pure vs. saumure 150 g/L (Fejean, 2005).....	49
Figure 19 : Dispositif utilisé pour la détermination des IFT .....	50
Figure 20 : Évolution de l'IFT eau/CO <sub>2</sub> en fonction du temps pour une même goutte ( Hebach, 2002).....	52
Figure 21 : Évolution de l'IFT avec le temps (Hebach, 2005).....	53
Figure 22 : Évolution de l'IFT en fonction du temps. 120 bar, 27°C et 5 g/L NaCl. ....	53

Figure 23 : Tension interfaciale du système Eau Distillée/CO <sub>2</sub> en fonction de la pression à 71 °C.....	54
Figure 24 : IFT Saumure/CO <sub>2</sub> en fonction de la pression à 27 °C et différentes concentrations de NaCl.....	57
Figure 25 : IFT Saumure/CO <sub>2</sub> en fonction de la pression à 71 °C et différentes concentrations de NaCl.....	57
Figure 26 : IFT Saumure/CO <sub>2</sub> en fonction de la pression à 100 °C et différentes concentrations de NaCl.....	58
Figure 27 : IFT Saumure/CO <sub>2</sub> en fonction de la pression à 0,085 m de NaCl et différentes températures. ....	59
Figure 28 : IFT Saumure/CO <sub>2</sub> en fonction de la pression à 0,87 m de NaCl et différentes températures. ....	59
Figure 29 : IFT Saumure/CO <sub>2</sub> en fonction de la pression à 1,79 m de NaCl et différentes températures. ....	60
Figure 30 : IFT Saumure/CO <sub>2</sub> en fonction de la pression à 2.56 m de NaCl et différentes températures. ....	60
Figure 31 : Moyenne de l'augmentation de l'IFT en fonction de la molalité avant le plateau.....	62
Figure 32 : Moyenne de l'augmentation de l'IFT en fonction de la molalité après le plateau (valable que entre 27 et 71 °C).....	62
Figure 33 : Réservoir et couverture, de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique (Chiquet, 2007).....	64
Figure 34 : Injection de CO <sub>2</sub> dans un échantillon de roche carbonatée pour deux concentrations en sel différentes. 100 bar et 80°C (Egermann <i>et al.</i> 2006). ....	65
Figure 35 : Évolution de la perméabilité relative en fonction de l'IFT pour un échantillon de grès de la formation de Cardium, Canada. a) drainage, et b) imbibition. (Bennion & Bachu, 2006).....	66
Figure 36 : Corrélation de Firoozabadi & Ramey (1998) pour différents systèmes de fluides (Argaud, 1992).....	70
Figure 37 : Variation de l'IFT saumure-CO <sub>2</sub> avec la différence de masse volumique. ....	71
Figure 38 : Valeurs expérimentales vs. valeurs calculées par l'équation (1.33).....	72
Figure 39 : Déviation des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales. ....	73
Figure 40 : Interfaces d'un système triphasique pour des conditions de mouillabilité franche au solide (Øren & Pinczewski, 1995).....	79

Figure 41 : Angle de contact d'un fluide déposé sur un solide.....	80
Figure 42 : a) cas de non étalement, mouillage partiel $\theta < 90^\circ$ , b) cas de non étalement, mouillage partiel $\theta > 90^\circ$ et c) cas d'étalement, mouillage total.....	81
Figure 43 : Réactions de Silanisation (Rosset 1982).....	83
Figure 44 : Distribution des fluides d'un système triphasique dans un micromodèle de verre pour une mouillabilité franche à l'eau et un coefficient d'étalement positif (gaz-1, huile-2, eau-3).....	85
Figure 45 : Distribution des fluides d'un système triphasique dans un micromodèle de verre pour une mouillabilité franche à l'eau et un coefficient d'étalement négatif (gaz-1, huile-2, eau-3).....	86
Figure 46 : Distribution des fluides d'un système triphasique dans un micromodèle de verre pour une mouillabilité franche à l'huile et un coefficient d'étalement négatif – Point Triple (gaz-1, eau-2, huile-3).....	86
Figure 47 : Distribution des fluides d'un système triphasique dans un micromodèle de verre pour une mouillabilité franche à l'huile et un coefficient d'étalement négatif – Pas de point triple (eau-1, gaz-2, huile-3).....	87
Figure 48 : Visualisation au micromodèle des expériences de déplétion.....	88
Figure 49 : Milieu mouillable à l'eau.....	89
Figure 50 : Milieu mouillable à l'huile. ....	89
Figure 51 : Distribution des fluides dans un micromodèle hétérogène pour une géométrie représentative du réservoir (Feng <i>et al.</i> , 2004).....	90
Figure 52 : Injection WAG dans un micromodèle de mouillabilité mixte ( Sohrabi <i>et al.</i> , 2001).....	91
Figure 53 : Film d'eau qui s'étale sur un surface de silice (verre). ....	91
Figure 54 : Évolution de la constante de Hamaker à 35°C, en fonction de la pression pour un film d'eau pure entre du CO <sub>2</sub> et un substrat minéral (mica et quartz). (Chiquet, 2006).....	93
Figure 55 : Évolution du potentiel à la surface d'une saumure NaCl à 10 <sup>-4</sup> M en fonction du pH. Chiquet (2006).....	94
Figure 56 : Évolution du potentiel à la surface d'une saumure à pH 7, en fonction de la salinité. Chiquet (2006). ....	94
Figure 57 : Angles de contact d'avancée (haut) et de retrait (basse). Gouttes de CO <sub>2</sub> posées sur une surface de mica pour différentes concentrations en NaCl. ....	96
Figure 58 : Plaques de verre. ....	98

Figure 59 : Dessin du micromodèle homogène.....	98
Figure 60 : Tirage aléatoire pour $a = 0,5$ mm et $d_{\text{cercles}}$ compris entre 0,20 et 0,40 mm.....	99
Figure 61 : Tirage aléatoire pour $a = 0,5$ mm et $d_{\text{cercles}}$ compris entre 0,20 et 0,45 mm.....	99
Figure 62 : Tirage aléatoire pour $a = 0,5$ mm et $d_{\text{cercles}}$ compris entre 0,25 et 0,45 mm.....	99
Figure 63 : Création de l'écran de sérigraphie .....	100
Figure 64 : Dissolution de la résine non insolée et polymérisation de la résine insolée .....	100
Figure 65 : Photo de l'écran où figurent les 4 motif différentes (1 Homogène + 3 Hétérogènes) de micromodèles .....	100
Figure 66 : Sélection d'un motif .....	100
Figure 67 : Passage de l'encre.....	101
Figure 68 : Plaque de verre vernie.....	101
Figure 69 : Passage de l'encre chez le sous-traitant.....	101
Figure 70 : Résultat après passage de l'encre: Les parties protégées sont en noir.....	101
Figure 71 : Attaque Chimique .....	102
Figure 72 : Influence du Temps d'Attaque Chimique sur la Définition des Motifs .....	103
Figure 73 : Exemple des plaques après l'attaque chimique. A gauche: $t^-$ , présence des zones non attaquées. A droite: $t^{++}$ , présence des zones trop attaquées. ....	103
Figure 74 : Plaque de verre retiré (verniss retiré) .....	103
Figure 75 : Superposition/collage des plaques. ....	104
Figure 76 : Gouttes d'eau posées et angles de contact air/eau pour différents états de surface - a) non traitée, b) traitée avec du brut, c) silanisée. ....	105
Figure 77 : PID du dispositif expérimental. ....	107
Figure 78 : Schéma du principe du montage. ....	107
Figure 79 : Vue générale du montage.....	108
Figure 80 : Cellule de confinement pour le micromodèle. ....	109
Figure 81 : Micromodèle homogène WW. $P = 8$ bar, $T = 20$ °C. ....	111
Figure 82 : Micromodèle homogène WW. $P = 58$ bar, $T = 19$ °C. ....	111
Figure 83 : Micromodèle homogène WW. $P = 99.2$ bar, $T = 60$ °C. ....	112
Figure 84 : Micromodèle homogène WW. $P = 99$ bar, $T = 21$ °C. ....	112
Figure 85 : Micromodèle hétérogène WW. $P = 57.9$ bar, $T = 21$ °C. ....	113
Figure 86 : Micromodèle hétérogène WW. $P = 105.4$ bar, $T = 60$ °C. ....	113
Figure 87 : Micromodèle hétérogène WW. $P = 100$ bar, $T = 23$ °C. ....	114
Figure 88 : Micromodèle hétérogène OW silanisé. $P = 51.3$ bar, $T = 19$ °C. ....	114
Figure 89 : Micromodèle hétérogène OW silanisé. $P = 100$ bar, $T = 60$ °C. ....	115

Figure 90 : Micromodèle hétérogène OW silanisé. P = 100 bar, T = 20°C. ....	115
Figure 91 : Micromodèle hétérogène IW saturé brut. P = 5 bar, T = 25°C. ....	116
Figure 92 : Micromodèle hétérogène IW saturé brut. P = 60 bar, T = 25°C. ....	116
Figure 93 : Micromodèle hétérogène IW saturé brut. P = 100 bar, T = 60°C. ....	117
Figure 94 : Micromodèle hétérogène IW saturé brut. P = 100 bar, T = 25°C. ....	117
Figure 95 : Atténuation d'un rayonnement x par un milieu poreux suivant la loi de Beer-Lambert. Lombard (2005). ....	128
Figure 96 : Profils de saturation et de pression. Injection d'eau dans un échantillon saturé en huile. Egermann <i>et al.</i> (2005b). ....	129
Figure 97 : Profils de saturation avant et après l'utilisation de Pc locales. Egermann <i>et al.</i> (2005b). ....	131
Figure 98 : Courbe de porosimétrie mercure (Purcell).....	133
Figure 99 : Réponse T2 de la RMN.....	133
Figure 100 : Courbes de kr gaz-eau obtenues avec la technique USS et avec le modèle de réseau de pores (PNM). Egermann <i>et al.</i> (2006). ....	134
Figure 101: Schéma du dispositif expérimental d'injection de CO <sub>2</sub> (sans mesure locale). ....	135
Figure 102 : Schéma du dispositif expérimental d'injection de CO <sub>2</sub> (avec mesures locales). ....	136
Figure 103 : Photo du dispositif expérimental utilisé (avec mesures locales).....	136
Figure 104 : Schéma de l'expérience de drainage forcé avec mesures locales.....	137
Figure 105 : Delta P et volume d'eau produite, après traitement des données. ....	139
Figure 106 : Courbes de récupération de saumure en fonction du temps pour différentes conditions d'injection (le débit est de 5cm <sup>3</sup> /h dans tous les cas) ....	143
Figure 107 : Indicateurs de la mouillabilité du système saumure-CO <sub>2</sub> en utilisant le saut initial de la pression différentielle. Egermann <i>et al.</i> (2006b). ....	145
Figure 108 : Comparaison expériences/simulation: fluides produits (P = 100 bar, T = 80°C, salinité = 5g/L). ....	146
Figure 109 : Comparaison expériences/simulation: pression différentielle (perte de charge). P = 100 bar, T = 80°C, salinité = 5g/L. ....	146
Figure 110 : Comparaison expériences/simulation: fluides produits (P = 100 bar, T = 80°C, salinité = 150g/L). ....	147
Figure 111 : Comparaison expériences/simulation: pression différentielle (perte de charge). P = 100 bar, T = 80°C, salinité = 150g/L. ....	147
Figure 112 : Comparaison expériences/simulation: fluides produits (P = 80 bar, T = 60°C, salinité = 5g/L). ....	148

Figure 113 : Comparaison expériences/simulation: pression différentielle (perte de charge). P = 80 bar, T = 60°C, salinité = 5g/L. ....	148
Figure 114 : Comparaison expériences/simulation: fluides produits (P = 140 bar, T = 60°C, salinité = 5g/L). ....	149
Figure 115 : Comparaison expériences/simulation: pression différentielle (perte de charge). P = 140 bar, T = 60°C, salinité = 5g/L. ....	149
Figure 116 : Comparaison expériences/simulation: fluides produits (P = 180 bar, T = 80°C, salinité = 5g/L). ....	150
Figure 117 : Comparaison expériences/simulation: pression différentielle (perte de charge). P = 180 bar, T = 80°C, salinité = 5g/L. ....	150
Figure 118 : Production cumulée d'eau pour l'injection de CO <sub>2</sub> dans un échantillon mouillable à l'eau (voir Tableau 12).....	151
Figure 119 : Pression différentielle (perte de charge) pour l'injection de CO <sub>2</sub> dans un échantillon mouillable à l'eau (voir Tableau 12). ....	152
Figure 120 : Production cumulée d'eau pour l'injection de N <sub>2</sub> dans un échantillon de mouillabilité intermédiaire (voir Tableau 12). ....	152
Figure 121 : Pression différentielle (perte de charge) pour l'injection de N <sub>2</sub> dans un échantillon de mouillabilité intermédiaire (voir Tableau 12). ....	153
Figure 122 : Production cumulée d'eau pour l'injection de CO <sub>2</sub> dans un échantillon de mouillabilité intermédiaire (voir Tableau 12). ....	153
Figure 123 : Pression différentielle (perte de charge) pour l'injection de CO <sub>2</sub> dans un échantillon de mouillabilité intermédiaire (voir Tableau 12). ....	154
Figure 124 : Saturations locales au long de l'échantillon pour l'injection de CO <sub>2</sub> dans un échantillon mouillable à l'eau. Valeurs expérimentales et calage historique avec un modèle homogène. ....	154
Figure 125 : Saturations locales au long de l'échantillon pour l'injection de N <sub>2</sub> dans un échantillon mouillabilité intermédiaire. Valeurs expérimentales et calage historique avec un modèle homogène. ....	155
Figure 126 : Saturations locales au long de l'échantillon pour l'injection de CO <sub>2</sub> dans un échantillon mouillabilité intermédiaire. Valeurs expérimentales et calage historique avec un modèle homogène. ....	155
Figure 127 : Comparaison de la production cumulée d'eau entre les différentes expériences réalisées. ....	156
Figure 128 : Schéma d'obtention des points Pc(Sg).....	157

Figure 129 : Ensemble des points de $P_c(S_g)$ obtenus par injection de $CO_2$ dans un milieu WW.....	158
Figure 130 : Ensemble des points de $P_c(S_g)$ obtenus par injection de $N_2$ dans un milieu IW.....	158
Figure 131 : Ensemble des points de $P_c(S_g)$ obtenus par injection de $CO_2$ dans un milieu IW.....	159
Figure 132 : Points de $P_c(S_g)$ obtenus par injection de $N_2$ dans un milieu IW après l'utilisation d'une loi d'extrapolation exponentielle pour atteindre la stabilisation au $p^{\text{plus fort débit}}$ .....	160
Figure 133 : Calage historique des profils de pression avec les valeurs de $P_c$ locales. Injection du $CO_2$ dans un milieu WW.....	161
Figure 134 : Calage historique des profils de pression avec les valeurs de $P_c$ locales. Injection du $N_2$ dans un milieu IW.....	161
Figure 135 : Calage historique des profils de pression avec les valeurs de $P_c$ locales. Injection du $CO_2$ dans un milieu IW.....	162
Figure 136 : Courbe de $k_{rw}$ obtenues avec l'interprétation homogène et hétérogène de l'injection de $CO_2$ dans un milieu IW et celle obtenue par USS pour un système azote-eau. Courbe de $k_{rg}$ unique pour toutes les expériences.....	163
Figure 137 : Différentes échelles à étudier pour un réservoir : pore-échantillon-réservoir. ..	171
Figure 138 : Géométrie du modèle de réseau des pores utilisé.....	172
Figure 139 : Courbes de $P_c$ vs. $S_g$ pour différents angles de contact. Modèle de réseaux des pores.....	172
Figure 140 : Courbes de $k_r$ vs. $S_g$ pour différents angles de contact. Modèle de réseaux des pores.....	173
Figure 141 : Cumulé de production de saumure vs. temps. Simulation COORES à l'échelle de l'échantillon.....	175
Figure 142 : Cumulé de production du $CO_2$ (percée du $CO_2$ ) pendant les premières heures de simulation. Simulation COORES à l'échelle de l'échantillon.....	175
Figure 143 : Différentiel de pression au long de l'échantillon vs. temps. Simulation COORES à l'échelle de l'échantillon.....	176
Figure 144 : Différentiel de pression au long de l'échantillon vs. temps. Premières 5 heures. Simulation COORES à l'échelle échantillon.....	176
Figure 145 : Schéma du modèle utilisé pour l'aquifère infini.....	178
Figure 146 : Pression d'injection en fonction de temps à 95 m du sommet de l'aquifère. $K_{abs} = 1 D$ .....	180

Figure 147 : Pression d'injection en fonction de temps à 95 m du sommet de l'aquifère. Kabs = 200 mD.....	180
Figure 148 : Pression dans l'aquifère par rapport au puits à 95 m du sommet de l'aquifère. .	181
Figure 149 : Pression dans l'aquifère par rapport à 5 m du sommet de l'aquifère.....	181
Figure 150 : Débit massique de CO <sub>2</sub> injecté à 85 et 95 m par rapport au sommet de l'aquifère. ....	182
Figure 151 : Saturation en CO <sub>2</sub> vs. distance par rapport au puits à 95 m du sommet de l'aquifère. ....	183
Figure 152 : Saturation en CO <sub>2</sub> vs. distance par rapport au puits à 5 m du sommet de l'aquifère. Angle de contact 0°.....	183
Figure 153 : Profil de la distribution du CO <sub>2</sub> dans un aquifère (Nordbotten <i>et al.</i> , 2005). ....	185
Figure 154 : Évolution de la saturation résiduelle d'huile en fonction du nombre capillaire (Stalkup, 1992). ....	219
Figure 155 Miscibilité directe en chemin de dissolution d'un bouchon de solvant.....	221
Figure 156: Diagramme P-x pour les mélanges de C <sub>1</sub> avec un liquide C <sub>1</sub> /nC <sub>4</sub> /C <sub>10</sub> (Hutchinson et Braun 1961) .....	221
Figure 157: Miscibilité par condensation in - situ.....	222
Figure 158: Miscibilité par vaporisation in - situ .....	223
Figure 159: Comportement des phases du CO <sub>2</sub> et du méthane avec un hydrocarbure à pression constante.....	224
Figure 160: Schéma d'un appareillage du tube mince pour déterminer la MMP (Yellig & Metcalf 1980).....	226
Figure 161: Résultats d'un test de tube mince ( Yellig & Metcalfe, 1980) .....	227
Figure 162: Effet de la pression sur l'IFT. Huile du Champ Terra Nova + Solvants .....	228
Figure 163: Miscibilité de l'huile dans le solvant pour une pression supérieure à la MMP...	228
Figure 164: MMPs obtenus par STT et par VIT (Takabayashi <i>et al.</i> , 2004).....	229

## Liste des Tables

Tableau 1 : Estimations des possibilités de stockage de CO <sub>2</sub> dans des formations géologiques.....	25
Tableau 2 : Comparaison des propriétés d'un liquide, d'un gaz, et d'un fluide supercritique...	29
Tableau 3 : Résultats d'IFT en fonction de la pression, de la température et de la salinité.....	55
Tableau 4: Coefficients de la régression des données. Hebach <i>et al.</i> (2002) .....	67
Tableau 5 : Valeurs constantes utilisées dans l'équation (1.33) .....	71
Tableau 6 : Coefficients de la régression. Équation (1.33) .....	71
Tableau 7 : Conditions expérimentales. ....	110
Tableau 8 : Caractéristiques des échantillons de Lavoux utilisés. ....	132
Tableau 9 : Conditions opératoires des expériences réalisées sans mesures locales.....	138
Tableau 10 : Conditions opératoires des expériences réalisées avec mesures locales .....	139
Tableau 11: Conditions thermodynamiques des expériences.....	144
Tableau 12 : Modèle de simulation à l'échelle de l'échantillon.....	173
Tableau 13 : Modèle de simulation à l'échelle du réservoir .....	177



# Introduction

## i.1 Problématique Générale: Le Stockage Géologique du CO<sub>2</sub>

Suite à l'engagement d'une grande partie de la communauté internationale à Kyoto en 1997, la lutte contre les gaz à effet de serre a pris une place de plus en plus importante dans les débats publics. Comme la contribution du CO<sub>2</sub> au phénomène d'effet de serre a été évaluée à environ 65%, cela fait de ce gaz la cible principale de cette entente. Le dioxyde de carbone étant présent dans tous les phénomènes liés à l'utilisation des combustibles fossiles (pétrole, gaz et charbon), le défi est de taille entre autre pour les pétroliers, les constructeurs automobiles et les acteurs du secteur énergétique. La concentration du CO<sub>2</sub>, qui est rejeté dans l'atmosphère comme résultat de la combustion, la coupe des forêts et la production du ciment, a augmenté depuis l'âge préindustriel (1800) de 280 à 370 ppm aujourd'hui. Cette concentration est la plus élevée observée sur les dernières 400.000 années (Houghton, 2001), la Figure 1 montre l'évolution de la concentration du CO<sub>2</sub> et des autres gaz à effet de serre. Actuellement, les émissions de CO<sub>2</sub> atteignent 24 x 10<sup>9</sup> tonnes/an approximativement (24 Gt/an). Même si cette quantité peut-être considérée comme modeste par rapport à la quantité du CO<sub>2</sub> présent dans les cycles naturels d'échanges entre l'atmosphère, les océans et la biosphère terrestre, il n'y a pas de doute que les émissions actuelles excèdent la capacité des systèmes naturels à les absorber. Des gaz comme le CO<sub>2</sub>, le CH<sub>4</sub> et le N<sub>2</sub>O capturent des radiations additionnelles dans l'atmosphère (voir Figure 1) et par conséquent la température moyenne de la terre augmente. Bien que l'évolution de la température à l'échelle de la planète soit un phénomène complexe à étudier, tous les résultats de modélisation des différentes équipes travaillant sur ce sujet montrent une augmentation de la température moyenne de la planète au cours du XXI<sup>ème</sup> siècle. Parmi les gaz à effet de serre le CO<sub>2</sub> est celui qui a le plus d'impact. Hoffert *et al.* (2002) argumentent que la stabilisation de la concentration du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère requiert une utilisation plus efficace de l'énergie et le développement de nouvelles technologies. Une de ces technologies est la capture et le stockage du CO<sub>2</sub>.

Il existe au moins trois options pour stocker le CO<sub>2</sub> dans des formations géologiques : les réservoirs de pétrole et de gaz, les aquifères salins profonds et les couches de charbon non exploitables. La Figure 2 montre un schéma des différentes options de stockage. Le Tableau 1 montre une estimation de la capacité de stockage correspondant. Grâce aux caractéristiques de chacune des options, on considère que les producteurs pétroliers pourraient contribuer à une réduction significative des émissions dans l'atmosphère en utilisant les aquifères salins profonds et les réservoirs pétroliers et de gaz comme des sites de séquestration du CO<sub>2</sub>. Selon des estimations de la Direction Générale de l'Énergie et des Matières Premières et de l'AIE (Agence Internationale de l'Énergie), les coûts de stockage seuls se situent entre 2 et 20 dollars américains par tonne de CO<sub>2</sub>. Ce coût dépend du site de stockage et de la méthode d'injection choisie. De plus, des revenus obtenus à partir de l'usage du CO<sub>2</sub> pour la récupération améliorée du brut (environ 55 USD pour chaque tonne de CO<sub>2</sub>) peuvent compenser les coûts totaux d'une opération de capture, transport et stockage du CO<sub>2</sub> lesquels se situent entre 50 et 100 \$/tonne. Néanmoins, ce potentiel n'existe pas au niveau de tous les sites de stockage. Notre travail de recherche se focalise sur la deuxième option de stockage présentée au Tableau 1 en portant plus particulièrement notre attention sur les phénomènes d'interaction entre les fluides de réservoir (la saumure, et le CO<sub>2</sub>).

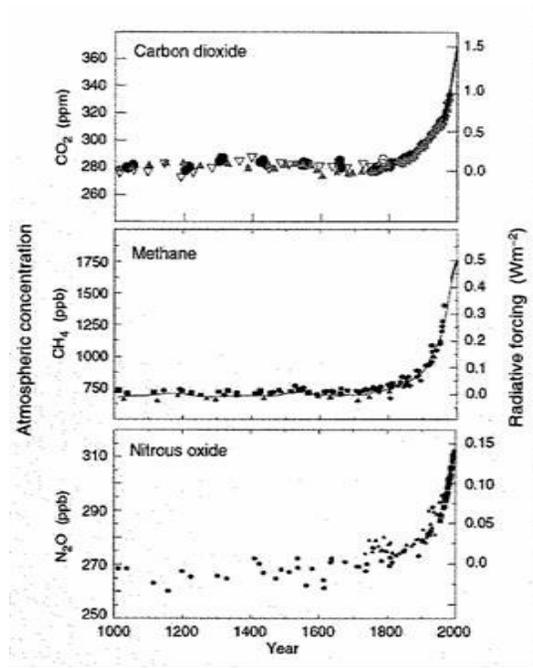


Figure 1 : Concentrations des gaz à effet de serre dans l'atmosphère et l'énergie radiative associée (Orr, 2004).

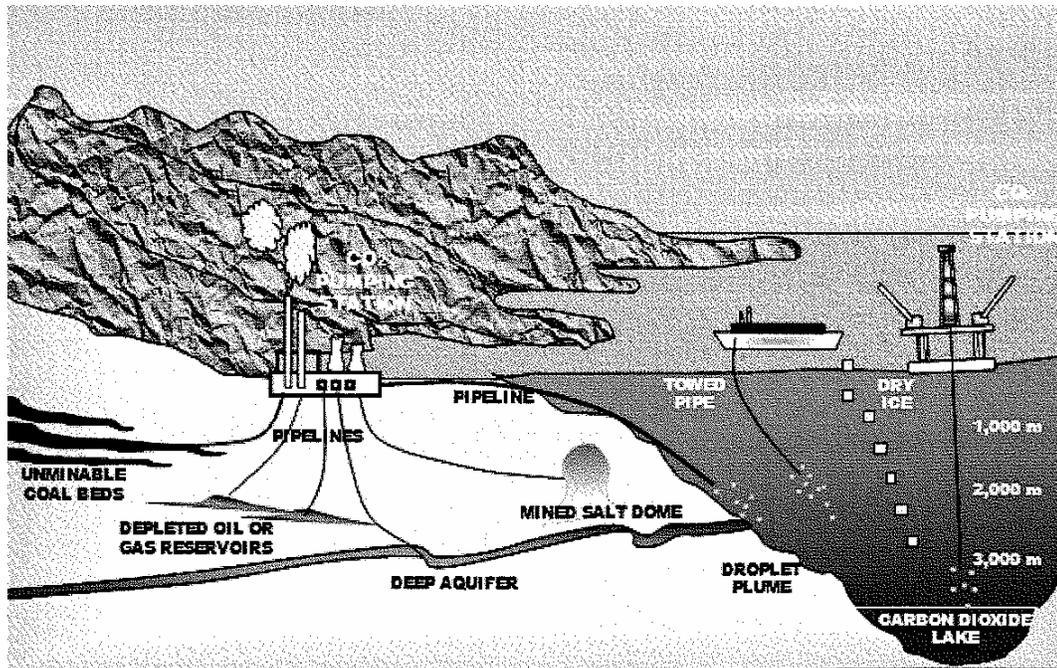


Figure 2 : Options de stockage géologique du CO<sub>2</sub> (Nogueira & Mamora, 2005).

**Tableau 1 : Estimations des possibilités de stockage de CO<sub>2</sub> dans des formations géologiques**

<b>Option de Stockage</b>	<b>Parson &amp; Keith 1998</b>	<b>Gale 2003</b>
Réservoirs de brut et de gaz	740 à 1850 Gt	920 Gt
Aquifères profonds	370 à 3700 Gt	400 à 10000 Gt
Couches de charbon	370 à 1100 Gt	40 Gt

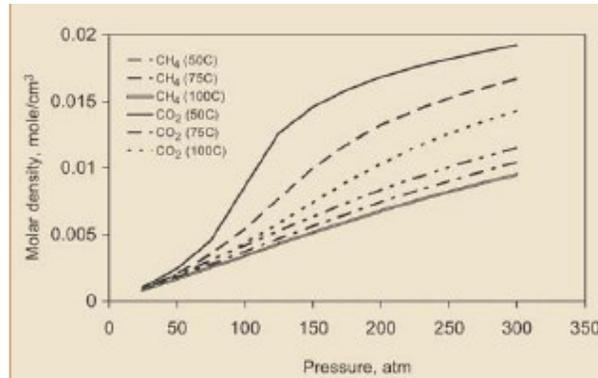
### *i.1.1 Réservoirs de brut*

À long terme, il existe des préoccupations concernant la pérennité du stockage du CO<sub>2</sub> dans des sites envisagés. Un des gros avantages des réservoirs pétroliers est la présence déjà avérée d'une couche imperméable qui a permis de piéger les hydrocarbures. Dans l'hypothèse où la mise en exploitation d'un réservoir n'a pas endommagé cette couche imperméable, on considère que la capacité de confinement du CO<sub>2</sub> est bonne si ce dernier est mis en place de façon à respecter la nature du piège géologique (*spill points*) et les propriétés des roches de couverture (pression d'entrée). L'efficacité du stockage géologique du CO<sub>2</sub> est directement liée à la masse volumique du CO<sub>2</sub> dans le réservoir. Des masses volumiques plus fortes permettent de stocker des quantités beaucoup plus grandes. Par conséquent, le stockage géologique du CO<sub>2</sub> doit se faire de préférence dans des conditions supercritiques ou liquides, ce qui est le cas de la plupart des réservoirs pétroliers. Une expérience considérable sur l'injection du CO<sub>2</sub> dans des réservoirs de brut a été acquise au cours des 30 dernières années avec notamment la mise en oeuvre de plusieurs projets de grande envergure au Texas. Le but de ces opérations est d'utiliser le CO<sub>2</sub> en tant que solvant pour les procédés d'injection de type miscible (ou proche d'être miscible). Une description plus détaillée de cette expérience est faite au chapitre trois de ce rapport. Des corrélations pour sélectionner des réservoirs dans lesquels on peut stocker du CO<sub>2</sub> ont été proposées par Kovscek (2002) et Shaw et Bachu (2002).

Le premier projet qui a pour principal objectif le stockage du CO<sub>2</sub> dans un réservoir de brut est réalisé actuellement sur le champ de Weyburn (Saskatchewan), Canada. Le CO<sub>2</sub> utilisé est généré dans une usine de gazéification de charbon dans le Dakota du Nord et transporté par gazoduc jusqu'à Weyburn où un projet mixte de récupération améliorée et stockage géologique du CO<sub>2</sub> a été mis en place. De plus, un programme de "monitoring" étendu a été planifié ce qui fait de ce projet un bon exemple pour étudier le comportement du CO<sub>2</sub> sur le court et le moyen terme.

### *i.1.2 Réservoirs de gaz*

Jusqu'à récemment, l'injection du CO<sub>2</sub> dans des réservoirs de gaz n'avait pas été réalisée. Elle a été seulement proposée pour maintenir la pression d'un gisement et pour la vaporisation des condensats. Les coûts d'achat du CO<sub>2</sub> font que son application n'est pas économique. Un avantage du stockage géologique du CO<sub>2</sub> dans un réservoir de gaz est que tout le CO<sub>2</sub> provenant de l'oxydation du méthane produit (pour chaque mole de CH<sub>4</sub> oxydée une mole de CO<sub>2</sub> est produit) d'un réservoir, peut être injecté dans le même réservoir et dans les mêmes conditions de pression et de température et pour un volume additionnel disponible pour le stockage du CO<sub>2</sub> dû à une densité molaire (nombre de moles par unité de volume, inverse du volume molaire) du CO<sub>2</sub> plus forte que celle du méthane produit (voir Figure 3).



**Figure 3 : Densité molaire du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> en fonction de la pression et la température (Orr, 2004).**

Le stockage géologique du CO<sub>2</sub> dans les réservoirs de gaz est par ailleurs avantageux par rapport à celui mené dans les réservoirs de brut du fait de la compressibilité du gaz qui est environ 30 fois plus grande que celle du brut. L'autre avantage des réservoirs de gaz est leur fort facteur de récupération, presque le double de celui qu'on peut obtenir au niveau de l'exploitation d'un réservoir de brut. Ce fort facteur de récupération se traduit par un volume disponible pour le stockage beaucoup plus grand dans les réservoirs de gaz.

Un des coûts les plus importants pour la capture du CO<sub>2</sub>, qui en même temps est la partie la plus coûteuse dans un projet de capture et stockage, est la séparation du CO<sub>2</sub> des autres gaz. Les grands volumes disponibles dans les réservoirs de gaz permettent d'envisager la possibilité de stocker un gaz qui ne soit pas 100% CO<sub>2</sub>, par exemple un gaz de combustion qui contient seulement environ 12% de CO<sub>2</sub> et 70% d'azote. Dans ce cas les quantités de CO<sub>2</sub> à stocker seront significativement inférieures par rapport au stockage du CO<sub>2</sub> pur mais la baisse des coûts de capture associés seront eux aussi inférieures; ce qui pourrait être décisif pour l'économie d'un projet et par conséquent sur sa faisabilité (Nogueira & Mamora, 2005).

### *i.1.3 Aquifères profonds*

Au contraire des réservoirs de brut et de gaz, les aquifères salins profonds sont répartis à peu près uniformément à travers le monde (Orr, 2004). Une fois injecté, le CO<sub>2</sub> se dissout dans la saumure ce qui conduit à un mélange saumure/CO<sub>2</sub> qui est plus dense que la saumure initiale (Ennis-King & Paterson, 2003). Ce comportement est contraire à celui de la plupart des gaz dissous dans l'eau aux conditions de réservoir, qui réduisent la masse volumique de l'eau. La contribution d'un gaz dissous sur la masse volumique est donnée par le rapport entre la masse molaire et le volume partiel molaire du gaz dissout à dissolution infinie. Parmi les gaz les plus utilisés, seulement le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre, l'argon et le krypton augmentent la masse volumique de l'eau grâce à des valeurs de volume molaire partiel petit qui sont généralement associés à une solubilité importante. L'écoulement vertical du mélange saumure/CO<sub>2</sub> aura comme conséquence une augmentation de la dissolution totale du CO<sub>2</sub> si cet écoulement permet de mettre en contact une saumure "fraîche" (qui n'a jamais été en contact avec le CO<sub>2</sub>) et le CO<sub>2</sub>. Dans le long terme ce mécanisme est dominant par rapport à celui de la diffusion pure (Ennis-King &

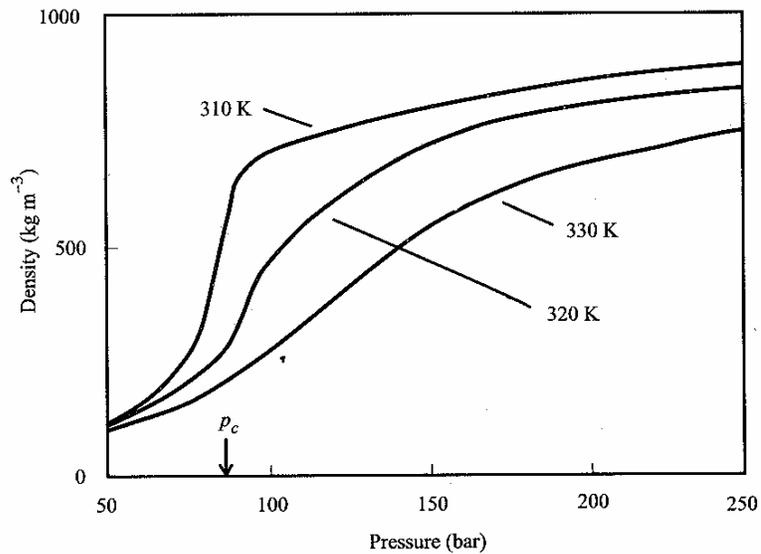
Paterson, 2003). La saumure peut aussi piéger une partie du CO<sub>2</sub> injecté et l'immobiliser comme une phase résiduelle (Orr, 2004) par un processus de piégeage capillaire lié à des mécanismes d'imbibition.

Le problème majeur des aquifères salins, pour être considérés comme site pour le stockage, est leur propre caractérisation au contraire des réservoirs de brut et de gaz pour lesquels on dispose de quantités importantes d'informations. Actuellement, un grand projet de stockage du CO<sub>2</sub> dans un aquifère est mené en Mer du Nord sur le champ de Sleipner. Approximativement 10<sup>6</sup> tonnes de CO<sub>2</sub> qui viennent de la production de gaz naturel sont réinjectées chaque année dans l'aquifère qui est situé au niveau du toit du réservoir. Le suivi de la distribution in situ du CO<sub>2</sub> dans l'aquifère par le biais d'acquisitions sismiques répétées (4D) ont confirmé que le CO<sub>2</sub> semble bien rester dans la formation où il est injecté (Torp & Gale, 2003). Le projet Sleipner a ainsi permis de vérifier la faisabilité d'une injection à grande échelle dans un aquifère.

En ce qui concerne l'estimation des quantités de CO<sub>2</sub> stocké dans un aquifère profond, il existe beaucoup de paramètres qui peuvent avoir un effet sur l'évolution d'une opération d'injection. On peut citer les conditions d'injection (débit d'injection, pression d'injection, durée de l'injection, etc.), des propriétés pétrophysiques comme la porosité, les perméabilités relatives, le rapport Kv/Kh, la morphologie de la roche réservoir, les propriétés thermodynamiques comme la masse volumique principalement et il faut aussi prendre en compte les propriétés interfaciales qui déterminent la distribution des fluides dans le réservoir, avec en particulier la tension interfaciale et la mouillabilité. Au niveau de ces deux derniers paramètres, il existe très peu d'informations dans la littérature pour le système saumure/CO<sub>2</sub> en condition de réservoir.

#### *i.1.4 CO<sub>2</sub> supercritique*

Comme il a été mentionné précédemment, l'efficacité du stockage géologique du CO<sub>2</sub> est directement liée à la masse volumique du CO<sub>2</sub> dans le réservoir. Le stockage géologique du CO<sub>2</sub> doit donc se faire de préférence dans des conditions supercritiques ou liquides. A cause du gradient géothermique les conditions supercritiques sont les plus probables dans un aquifère salin profond. Actuellement, les travaux de recherche sur le CO<sub>2</sub> supercritique sont principalement menés pour des considérations environnementales mais aussi dans le cadre d'applications industrielles comme des procédés de séparation et de polymérisation. Les fluides supercritiques offrent beaucoup d'avantages comme solvant. Leur masse volumique et, par conséquent leur capacité de dissoudre (et d'extraire) des solides non organiques, peut varier facilement dans une gamme de valeurs assez large au voisinage du point critique. De plus, il existe plusieurs corps qui sont insolubles aux conditions ambiantes mais qui peuvent devenir solubles aux conditions supercritiques. Par exemple, la solubilité du naphthalène dans le CO<sub>2</sub> augmente considérablement dans les conditions supercritiques. La Figure 4 montre la variation de la masse volumique du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression et de la température. Les avantages principaux du CO<sub>2</sub> sont sa relative non toxicité, sa non inflammabilité et il peut être considéré comme bon marché pour des petites quantités. Pour des grosses quantités, le coût du CO<sub>2</sub> dépend de sa disponibilité et par conséquent des coûts de capture et de transport. Ces coûts sont la principale contrainte pour l'utilisation du CO<sub>2</sub> dans des procédés de récupération améliorée car les quantités à injecter dans le réservoir sont considérables (jusqu'à plus d'une dizaine de millions de mètres cubes par jour).



**Figure 4 : Isothermes de masse volumique en fonction de la pression du CO<sub>2</sub> (Clifford, 1998).**

La zone supercritique d'un fluide est définie pour les conditions situées au-dessus du point critique de pression et de température ( $T \geq T_c$  et  $P \geq P_c$ ). Le point critique se situe à la fin de la courbe de coexistence vapeur – liquide. La Figure 4 montre le comportement des phases du CO<sub>2</sub>. Le point critique se situe à une pression de 73,8 bar et une température de 30,95°C. Dans la région supercritique, un changement de pression ou de température n'a pas pour conséquence la liquéfaction du fluide. Néanmoins un changement de pression ou/et de température a pour conséquence un changement considérable de masse volumique même s'il n'y a pas un changement de phase. La Figure 4 montre que pour des températures situées au-dessus de la T<sub>c</sub>, au fur et à mesure que la pression se rapproche de la P<sub>c</sub>, la masse volumique du CO<sub>2</sub> passe d'une façon continue par une transition entre une masse volumique de type gazeuse à une masse volumique de type liquide. Les fluides supercritiques sont caractérisés par des masses volumiques comparables à celles d'un liquide mais avec des propriétés de transport (viscosité) comparables à celles d'un gaz. Le Tableau 2 montre une comparaison entre les propriétés d'un gaz, d'un liquide et d'un fluide supercritique.

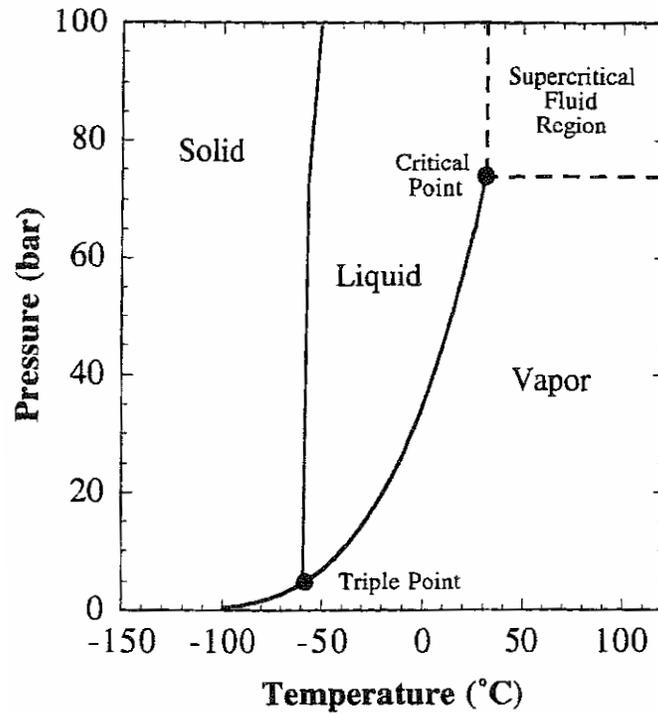


Figure 5 : Diagramme des phases du CO<sub>2</sub>.

Tableau 2 : Comparaison des propriétés d'un liquide, d'un gaz, et d'un fluide supercritique

	Liquide	Supercritique	Gaz
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1	0,1-0,5	10 <sup>-3</sup>
Viscosité (Pa-s)	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>
Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>

La Figure 5 montre le changement du paramètre de solubilité  $\delta$  (voir équation (i.1)), représentatif de la capacité de dissolution d'un solvant avec la pression. Pour le CO<sub>2</sub>, ce paramètre change brusquement avec la pression. Pour une pression supérieure à 200 bar le paramètre de solubilité dépasse celui du propane.

$$\delta_i = \frac{\Delta U_i}{V_i^L} \quad (i.1)$$

où  $\Delta U_i$  représente l'énergie isotherme à une température T pour évaporer le liquide i depuis le liquide saturé jusqu'au gaz idéal et  $V_i$  représente le volume molaire liquide à la même température.

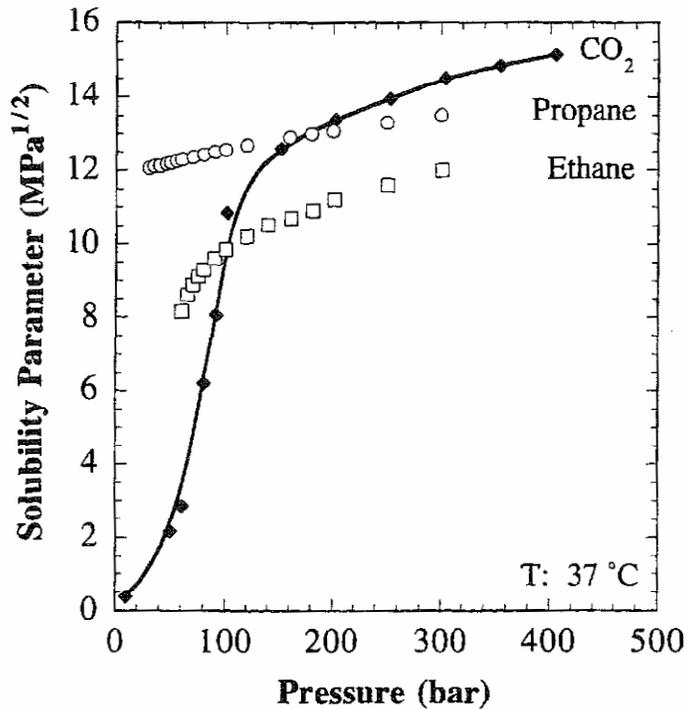


Figure 5 : Paramètre de solubilité en fonction de la pression à T = 37°C (Harrison, 1996).

## i.2 Problématique et Objectifs de la Thèse

De nombreux paramètres peuvent jouer sur la modélisation de l'estimation des quantités de CO<sub>2</sub> stocké dans un aquifère profond et sur la prédiction de l'évolution de l'opération. On peut citer les conditions d'injection (débit d'injection, pression d'injection, durée de l'injection, etc.), des propriétés pétrophysiques comme la porosité, les perméabilités relatives, le rapport Kv/Kh, la morphologie de la roche réservoir, les propriétés thermodynamiques comme la masse volumique principalement et il faut aussi prendre en compte les propriétés interfaciales qui déterminent la distribution des fluides dans le réservoir, avec en particulier la tension interfaciale et la mouillabilité. Au niveau de ces deux derniers paramètres, il existe très peu d'informations pour le système saumure/CO<sub>2</sub> en condition de réservoir. Les informations que l'on peut trouver dans la littérature pour des fortes profondeurs correspondent, dans la plupart des cas, au système CO<sub>2</sub>-huile utilisé dans la modélisation de l'injection du CO<sub>2</sub> pour la récupération améliorée de brut.

Dans ce travail de thèse nous nous intéressons aux propriétés interfaciales du CO<sub>2</sub> en conditions de réservoir avec une attention particulière pour le stockage du CO<sub>2</sub> dans des aquifères salins profonds. Les valeurs publiées jusqu'à aujourd'hui concernant les propriétés interfaciales du CO<sub>2</sub> sont insuffisantes bien qu'elles contrôlent la mise en place du CO<sub>2</sub>

pendant la phase d'injection et de stockage proprement dit; elles sont indispensables pour les modèles numériques de simulation de réservoirs utilisés pour prédire le comportement de ces opérations. Cette thèse comporte trois volets complémentaires. Le premier volet qui traite de l'évaluation de ces propriétés hors milieu poreux, concerne plus particulièrement la tension interfaciale (IFT) saumure-CO<sub>2</sub>, en utilisant la méthode de la goutte pendante en conditions de réservoir. Les résultats obtenus dans ce volet constituent un jeu de données complet et représentatif de la gamme de pression, température et salinité des opérations de stockage actuellement en cours d'injection. Une équation analytique basée sur ces résultats est proposée dans le but de faciliter le travail des ingénieurs réservoir et d'éviter l'interpolation des valeurs expérimentales. Le deuxième volet aborde l'étude de ces propriétés à l'échelle du pore en utilisant un micromodèle en verre transparent (milieu poreux 2D) pour différentes conditions de mouillabilité: mouillable à l'eau, mouillable à l'huile et mouillabilité intermédiaire. Cette partie de notre étude constitue une approche qualitative. Le dispositif expérimental utilisé fonctionne en pression et en température (100 bar et 60°C); il nous a permis de visualiser les mécanismes de déplacement multiphasique, la distribution des phases et le mouvement des interfaces CO<sub>2</sub>-eau pour les trois états thermodynamiques: gaz, liquide et supercritique. Un modèle de type réseau qui a été mis au point par le département de Péetrophysique de l'IFP a été utilisé pour l'interprétation et l'exploitation de ces résultats. Le troisième volet correspond à deux phases expérimentales sur carotte pour des mouillabilités différentes, associées à une modélisation à l'échelle de Darcy. La première phase expérimentale se base sur l'interprétation des expériences faites à l'IFP antérieurement et le calage historique de ces expériences. Cette partie de notre étude constitue le coeur de la validation du simulateur compositionnel de réservoirs COORES, développé par l'IFP, et qui prend en compte la nature polyphasique des écoulements, mais aussi les échanges de phase entre le CO<sub>2</sub> et la saumure en place. La deuxième phase de ce volet a pour objectif l'estimation des propriétés interfaciales directement sur des échantillons de roche de mouillabilités différentes. Pour cela on a réalisé des expériences d'injection sous rayons X qui ont permis de mesurer les saturations locales et de faire une estimation des courbes de pression capillaire dans toutes nos expériences. L'interprétation a été conduite en utilisant le simulateur COORES. Elle a abouti à une simulation prédictive dans les conditions de pression, température et salinité étudiées.

Chaque volet de cette thèse représente une échelle physique différente et même si elles ont été réalisées avec des dispositifs expérimentaux et des outils de modélisation très différents, elles sont très fortement liées. L'ensemble de cette thèse présente les trois échelles nécessaires pour modéliser du stockage du CO<sub>2</sub> dans des aquifères salins profonds: l'échelle de l'interface, l'échelle du pore et l'échelle de la roche. Le passage entre ces deux dernières échelles est actuellement un des soucis fondamentaux des ingénieurs réservoirs et la cohérence entre les trois volets permet l'extrapolation et l'application de nos résultats à l'échelle d'un réservoir. L'annexe A présente le sujet de thèse tel qui a été proposé juste avant son démarrage.

### **i.3 Descriptif du Rapport**

Chaque volet mentionné dans l'introduction est traité dans un chapitre du rapport. On débute par une introduction à la problématique, une présentation des notions théoriques, et une étude bibliographique dont le but est de présenter les principaux résultats qui concernent à notre étude. On décrit ensuite les dispositifs expérimentaux utilisés et les protocoles suivis. Les résultats sont ensuite présentés et discutés en détail avec leurs

conséquences sur le stockage de CO<sub>2</sub>. Enfin, on présente les conclusions et des perspectives.

Le deuxième chapitre présente une approche qualitative qui concerne la distribution des fluides à l'échelle du pore et le comportement des interfaces. Des expériences ont été réalisées dans des milieux poreux modèles (micromodèles graves) avec un système diphasique eau pure-CO<sub>2</sub>.

Le chapitre troisième, qui décrit de manière détaillée et approfondie la description et l'utilisation des outils numériques, fait le bilan de deux études. La première concerne l'exploitation et traitement d'expériences effectuées antérieurement à cette thèse. Cette étape a permis de valider le simulateur COORES qui a été utilisé dans le cadre de cette thèse. La seconde étape a consisté en la réalisation d'expériences de déplacement avec des mesures locales de saturation pour estimer les propriétés polyphasiques (courbes de pression capillaire et de perméabilités relatives).

Le quatrième chapitre présente une interprétation numérique de nos observations expérimentales en micromodèle. Ce chapitre constitue un lien fort avec entre le chapitres deux et quatre car il est une validation des outils numériques que nous utilisons et parce qu'il constitue une étape importante du changement d'échelle depuis le pore jusqu'à l'échelle locale.

Le cinquième chapitre présente les conclusions et les perspectives de ce travail en commentant particulièrement la qualité et la pertinence des résultats obtenus.

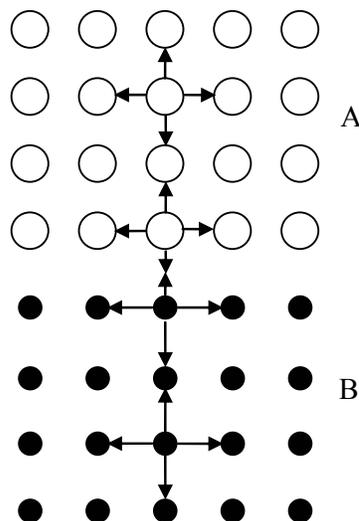
## **1 Tensions Interfaciales Saumure-CO<sub>2</sub>**



Depuis les années 50, des expériences de laboratoire ont été réalisées pour mesurer la tension interfaciale eau/CO<sub>2</sub> à forte pression et forte température. Cependant ces expériences sont incomplètes car le protocole suivi pour la plupart ainsi que la méthode de calcul de la tension interfaciale sont souvent une source d'incertitude importante. Des efforts importants ont été faits au cours des dernières années pour déterminer ces propriétés et pour clarifier certains points liés au protocole de mesure et de calcul. Un apport important sur ce sujet vient d'être donné par Hebach et al., (2005), qui ont étudié l'importance des états de saturation sur la tension interfaciale. Il est remarquable que pour le système saumure-CO<sub>2</sub> en conditions de réservoir, il n'existe pas une base de données des tensions interfaciales en fonction de la pression et la température. Les seules données existantes correspondent aux tensions interfaciales saumure/air. Les résultats de tension interfaciale obtenus dans ce travail de thèse permettent d'une part, de disposer d'une base de données des tensions interfaciales en fonction de la pression, la température et la salinité pour le système étudié nécessaire à la modélisation physique de l'ensemble des procédés de stockage du CO<sub>2</sub> et, d'autre part, de mieux comprendre les phénomènes d'interface du système saumure-CO<sub>2</sub>.

## 1.1 Introduction

La dénomination de "phénomènes de surface ou d'interface" est utilisée pour désigner les phénomènes physiques qui ont lieu à la surface limite (interface) d'un fluide avec un gaz, un liquide ou un solide. Ces phénomènes sont dus à la différence entre les forces d'attraction intermoléculaires qui existent au sein de chaque fluide. Au coeur du fluide A et B, les forces d'attraction sont du type isotrope, chaque molécule étant soumise à l'attraction de toutes les molécules environnantes. Au contraire les molécules qui sont proche de l'interface sont soumises à une action asymétrique due au voisinage de l'autre phase (Figure 6)



**Figure 6 : Schéma des forces attractives à l'intérieur des fluides et près de l'interface.**

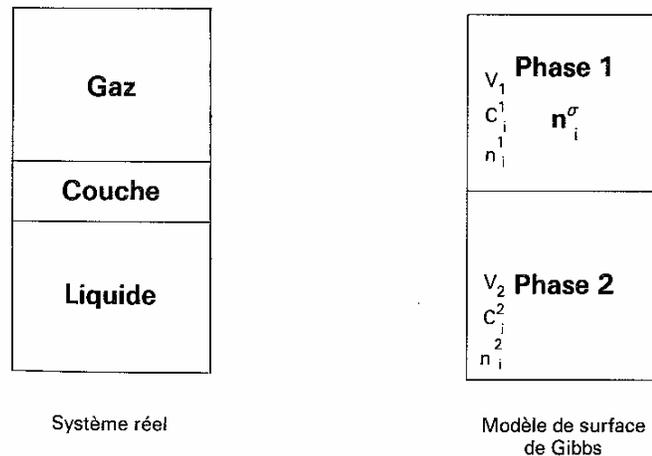
Toutes les propriétés dites de "surface" sont fondamentalement la conséquence de la différence de structure qui existe entre le coeur d'une phase homogène et la zone

superficielle. Lors de la création d'une surface, il n'est en effet pas possible de conserver la structure du milieu jusqu'à la limite de chaque phase.

L'interface entre deux fluides est une zone diffuse où les concentrations en chacune des espèces varient même pour de faibles distances. Dans cette zone les molécules constitutives des phases s'interpénètrent et donnent lieu à une anisotropie brusque, mais continue des propriétés du système. Pour étudier les propriétés des interfaces en équilibre, deux approches existent (Briant, 1989):

**Modèle de Gibbs:** Figure 7. Ce modèle qui rapporte tous les paramètres caractérisant l'interface à une surface d'épaisseur nulle. Cette surface aura certaines propriétés et en particulier un contenu massique. Le problème se pose sur le choix du positionnement de la surface de séparation des phases. Néanmoins, quand l'interface est courbe, la solution est unique, le positionnement de la surface a lieu où s'exerce la tension superficielle. La loi de Laplace permet de déterminer une surface bien définie à partir de la pression au sein de chaque phase, de la tension superficielle et de l'aire de l'interface (Figure 7; où l'indice  $\alpha$  représente l'interface).

**Modèle de Guggenheim :** la zone intermédiaire entre les deux phases est considérée comme une troisième phase à part.



**Figure 7 : Modèles d'interface (Briant, 1989).**

### 1.1.1 Énergie libre de surface et tension superficielle

On peut réaliser un bilan énergétique en utilisant le modèle discontinu de Gibbs où l'interface est une surface d'épaisseur nulle. Chaque fois que l'on crée ou supprime une interface, on met en jeu du travail et de la chaleur. A pression et température constantes, l'existence d'une surface apporte un supplément d'énergie qui correspond à l'excès d'énergie libre de Gibbs. La tension interfaciale est définie comme l'énergie libre de Gibbs par unité de surface :

$$\gamma = \left( \frac{dG}{dA} \right)_{T,P,n}, \text{ où } G \text{ est l'énergie libre de Gibbs du système entier} \quad (1.1)$$

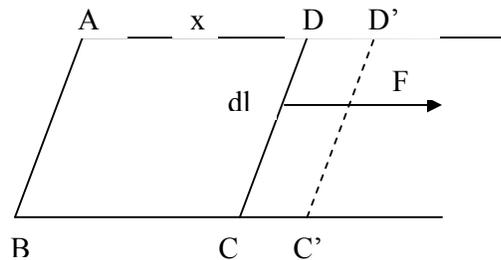
Le phénomène spontané de diminution de l'aire interfaciale  $A$  à pression, température et nombre de moles constants, correspond à une diminution de  $G$ , tendant ainsi vers l'état d'équilibre. Dans cette thèse on parlera de tension superficielle seulement dans le cas d'un système air-liquide, pour d'autres systèmes on parlera de tension interfaciale ou IFT (de l'anglais *Interfacial Tension*)

En général une condition requise pour l'existence d'une interface stable entre deux phases, est que l'énergie libre de surface soit positive. Si cette énergie est négative ou nulle, l'effet des fluctuations accidentelles peuvent conduire à une expansion de la surface et finalement à une éventuelle dispersion complète d'un fluide dans l'autre, par exemple: deux gaz, ou deux liquides miscibles.

La tension superficielle a alors été définie comme l'énergie libre par unité de surface. On pourrait aussi la définir comme une force par unité de longueur à partir de l'exemple d'Adamson (1970):

Supposons une lame de savon sous-tendue par une cadre de fil fin métallique ABCD dont l'un des côtés CD est mobile (Figure 8). La surface totale de la lame compte tenu de ses deux faces est  $2 \cdot x \cdot dl$ . La lame a tendance à se rétracter et pour maintenir sa surface constante il faut exercer sur CD une force  $F$  à partir de laquelle on peut définir la tension superficielle  $\gamma$ .

$$\gamma = \frac{F}{2 \cdot dl} \quad (1.2)$$



**Figure 8 : Étirage d'une lame liquide.**

Une plus grande différence dans les forces de cohésion entre les phases fluides entraîne une plus grande valeur de  $\gamma$ . Les systèmes qui ont des forces de cohésion très semblables ne seront pas stables et risquent d'être miscibles. La forte solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau par rapport à d'autres fluides comme les alcanes liquides est une indication que les molécules de  $\text{CO}_2$  et de l'eau présentent une certaine affinité (Jönsson *et al.*, 1999). Ceci est mis en évidence par la mesure de la tension interfaciale  $\text{CO}_2$  – Eau ( $\gamma_{\text{CE}}$ ) qui vont entre 23 et 28 mN/m à forte pression (Heuer, 1957; Harrison, 1996; Chun & Wilkinson, 1995 & Da Rocha, 2000) alors que la tension interfaciale Oxygène - Eau ( $\gamma_{\text{OE}}$ ), d'environ 40-50 mN/m (Freitas *et al.*, 1997) dans les mêmes conditions.

### 1.1.2 Adsorption

Supposons deux phases 1 et 2 homogènes de part et d'autre du plan  $\alpha$  (Figure 7). Si le système est en équilibre, tout excès ou défaut est attribué à l'interface  $\alpha$ . La concentration totale d'un composant  $i$  dans un système de volume et de surface interfaciale fixée doit être déterminée à partir du profil de concentration à l'interface (Myers, 1999). Par exemple, si un composant dans un système fluide - fluide est adsorbé à l'interface son profil de concentration doit être similaire à celui de la Figure 9, où la partie hachurée représente l'adsorption à l'interface du composant  $i$ .

Les procédés expérimentaux pour déterminer ce profil d'une façon directe n'ont pas eu de succès. Parmi les méthodes indirectes, celle de Gibbs est la plus utilisée. Selon cette approche l'excès de moles du composant  $i$  à l'interface  $\alpha$  est égal à la différence entre le nombre total de moles du système,  $n_i$ , et le nombre de moles  $i$  pour une concentration homogène,  $C_i$ , au coeur de chaque phase :

$$n_i^\alpha = n_i - (C_i^1 V_1 + C_i^2 V_2) \quad (1.3)$$

Quand le système est limité à une interface d'aire  $A^\alpha$ , on obtient la concentration d'excès du composant  $i$  par rapport à la phase en masse (m):

$$\Gamma_i^m = \frac{n_i^\alpha}{A^\alpha} \quad (1.4)$$

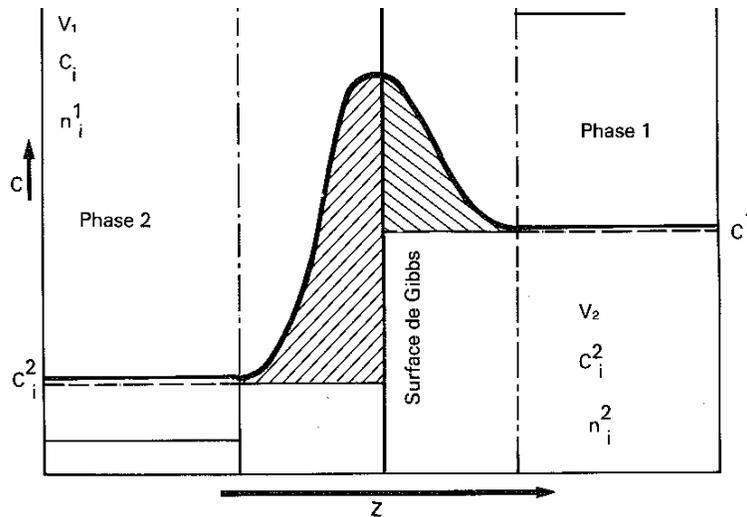


Figure 9 : Schéma représentant la surface de Gibbs ( Briant, 1989).

Pour pouvoir déterminer l'adsorption à l'interface à partir de l'équation de Gibbs, il faut définir un nombre de variables de la phase en masse, "bulk phase". La manipulation de ces variables selon les considérations de Gibbs amène à la relation suivante pour un système liquide – gaz :

$$\Gamma_i^{mil} = -\frac{1}{RT} \left( \frac{d\gamma}{d \ln c_2} \right)_{T,P} \quad (1.5)$$

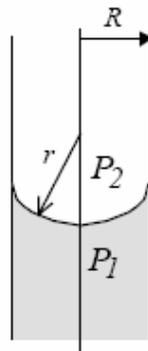
L'application pratique de cette relation est que l'adsorption relative d'un fluide à l'interface peut être calculée à partir d'une quantité mesurée,  $\gamma$ , la tension interfaciale. L'importance de bien comprendre l'adsorption à l'interface et les effets liés à celle-ci a des conséquences importantes pour plusieurs procédés technologiques et biologiques (Myers, 1999). La compréhension et le contrôle des tensions interfaciales par l'intermédiaire des processus d'adsorption et des effets thermodynamiques des espèces adsorbées sont considérées d'importance vitale, notamment pour des technologies modernes liés à la stabilité colloïdale, la mouillabilité, la formation et la destruction de la mousse, le déplacement des fluides dans des systèmes capillaires, etc.

### 1.1.3 Interfaces courbes

En pratique, la plupart des interfaces rencontrées sont des interfaces courbes. Dans ce cas, les propriétés interfaciales provoquent une différence de pression de part et d'autre de l'interface. Ce phénomène est modélisé la loi de Laplace. Selon cette relation, si l'interface entre deux fluides est courbe, la pression est plus forte du côté concave de l'interface. Cette différence de pression peut être reliée à la tension interfaciale et aux rayons de courbure principaux de l'interface par la relation suivante :

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.6)$$

Les indices 1 et 2 représentent les fluides en contact, le fluide 2 ayant une pression supérieure (coté concave de l'interface, voir Figure 10). Pour les rayons de courbure,  $R_1$  et  $R_2$ , les indices 1 et 2 représentent les différents rayons de courbures (en 3D) et non les fluides en contact. La loi de Laplace est fondamentale pour les phénomènes de capillarité où la différence de pression entre les phases reçoit le nom de pression capillaire,  $P_c$ . Par exemple : cette relation détermine les types de déplacement dans le milieu poreux où les rayons de courbure sont très petits et où les interfaces sont très nombreuses. Pour le drainage, le fluide non mouillant (fluide 2) déplace le fluide mouillant ( $P_c$  positive) et pour l'imbibition le fluide mouillant (fluide 1) déplace le fluide non mouillant ( $P_c$  négative)



**Figure 10 : Interface courbe dans un capillaire.**

## 1.2 Bibliographie

### 1.2.1 Méthodes de mesure de la tension interfaciale

Dans la littérature on trouve plusieurs méthodes de calcul de la tension interfaciale, la plupart de ces méthodes se basent sur la courbure de l'interface, les conditions de l'expérience et de la précision souhaitée. Pour la détermination de la tension interfaciale saumure/CO<sub>2</sub> aux conditions supercritiques, c'est-à-dire à pression et température élevées, deux méthodes peuvent être utilisées : l'ascension capillaire et la goutte pendante (ou posée). Les inconvénients de la première méthode sont liés à l'addition d'une phase solide; le capillaire (Heuer, 1957). Les inconvénients principaux associés à ce mode de mesure sont :

- L'angle de contact doit être égal à zéro ou mesurable,
- Le capillaire doit être parfaitement propre, lisse, circulaire et de rayon constant,

Pour cette étude, nous utilisons la méthode de la goutte pendante. Cette méthode se base sur l'équilibre entre les forces gravitaires et les forces interfaciales. Les gouttes sont formées à l'extrémité d'un capillaire dans une chambre étanche qui est remplie d'un autre fluide. Pour les systèmes où les rayons d'interface sont assez grands par rapport à l'épaisseur de l'interface, la différence de pression au travers de l'interface en équilibre est décrite par la loi de Laplace (équation (1.6))

Supposons que la gravité soit la seule force externe, la différence de pression à l'interface peut alors s'exprimer comme une fonction linéaire de la hauteur de la goutte :

$$\Delta P = \Delta P_0 + \Delta \rho g z \quad (1.7)$$

où  $\Delta P_0$  est la différence de pression en un plan sélectionné (généralement au sommet de la goutte),  $\Delta \rho$  est la différence de masse volumique entre les deux fluides (goutte et milieu) et  $z$  est la hauteur depuis le plan sélectionné. La Figure 11 montre un schéma de la goutte au niveau plan du méridien dans un système orthonormé où l'axe  $z$  est l'axe de symétrie et l'axe  $x$  est normal à l'axe de symétrie. L'angle  $\Phi$  est celui mesuré à la tangente d'un point à l'interface  $(x,z)$  et le plan sélectionné. Les coordonnées  $x$  et  $z$  sont des valeurs déterminées en fonction de l'abscisse curviligne,  $s$ , mesurée depuis l'origine:  $x = x(s)$  et  $z = z(s)$ .  $R_1$  est le rayon de courbure au plan de l'image et  $R_2$  est le rayon de courbure au plan perpendiculaire à l'image.

En combinant les équations (1.6) et (1.7) on obtient:

$$\gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{2\gamma}{R_0} + \Delta \rho g z \quad (1.8)$$

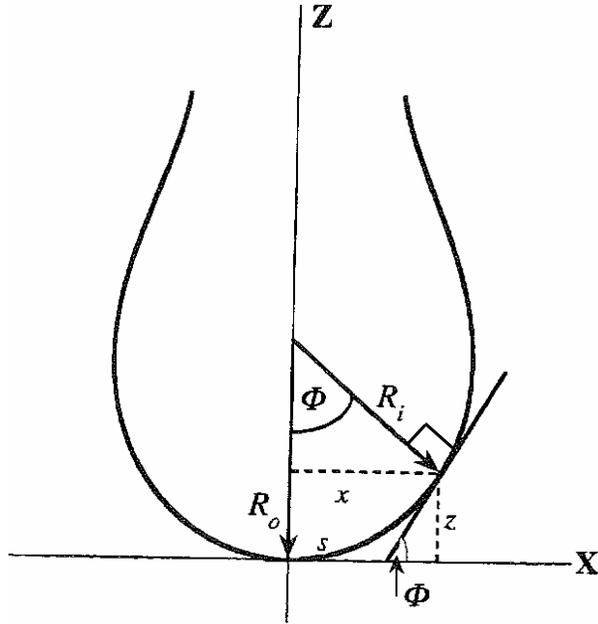


Figure 11 : Schéma d'une goutte pendante (Harrison, 1998).

où  $R_0$  est le rayon de courbure au sommet de la goutte où  $R_0 = R_1 = R_2$ . Les rayons de courbure peuvent être obtenus à partir de considérations géométriques :

$$R_1 = \frac{\left\{ 1 + \left( \frac{dz}{dx} \right)^2 \right\}^{\frac{3}{2}}}{\frac{d^2z}{dx^2}} \quad (1.9)$$

$$\sin \Phi = \frac{\frac{dz}{dx}}{\left\{ 1 + \left( \frac{dz}{dx} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (1.10)$$

$$R_2 = \frac{x}{\sin \Phi} \quad (1.11)$$

A partir de considérations géométriques, on obtient aussi les expressions suivantes :

$$\frac{dx}{ds} = \cos \Phi \quad (1.12)$$

$$\frac{dz}{ds} = \sin \Phi \quad (1.13)$$

En combinant les équations (1.9) et (1.11) avec (1.8) on obtient :

$$\frac{d\Phi}{ds} = \frac{2}{R_0} + \left( \frac{\Delta\rho g}{\gamma} \right) z - \frac{\sin \Phi}{x} \quad (1.14)$$

Les équations (1.12), (1.13), (1.14) et la condition à la limite  $x(0) = z(0) = \Phi(0) = 0$ , forment un système d'équations différentielles de premier ordre pour  $x$ ,  $z$  et  $\Phi$  fonctions de  $s$ . Pour des valeurs de  $R_0$  et  $\Delta\rho g/\gamma$  données, la forme de la goutte est obtenue par l'intégration de ces trois équations simultanément. Le système d'équations différentielles de premier ordre peut être exprimé comme un système adimensionnel en divisant  $x$ ,  $z$  et  $s$  par  $R_0$ . Les équations (1.12), (1.13) et (1.14) deviennent :

$$\chi(1) = \frac{d\bar{x}}{d\bar{s}} = \cos \Phi \quad (1.15)$$

$$\chi(2) = \frac{d\bar{z}}{d\bar{s}} = \sin \Phi \quad (1.16)$$

$$\chi(3) = \frac{d\bar{\Phi}}{d\bar{s}} = \beta \bar{z} = \frac{\sin \Phi}{\bar{x}} \quad (1.17)$$

où  $\bar{x}$ ,  $\bar{z}$  et  $\bar{s}$  sont des variables adimensionnelles qui représentent  $x$ ,  $y$  et  $s$  divisées par  $R_0$ , respectivement. Le paramètre  $\beta$  est fonction de la forme de la goutte ( $\beta$  négatif pour une goutte pendante,  $\beta$  positif pour une goutte posée et  $\beta = 0$  pour une goutte parfaitement sphérique)  $\beta$  est obtenu à partir de la relation suivante :

$$\beta = \left( \frac{2 + \Delta\rho g R_0^2}{\gamma} \right) \quad (1.18)$$

Comme il n'y a pas de solution analytique, les valeurs  $R_0$  et  $\beta$  sont déterminées à partir d'un ajustement des moindres carrés de la courbe, calculée à partir de la loi de Laplace (profil de la goutte) et les points expérimentaux obtenus avec l'image de la goutte pendante (ou montante). L'objectif de la fonction d'ajustement est de minimiser la distance normale entre les points expérimentaux et la courbe de Laplace. La procédure pour obtenir  $R_0$  et  $\beta$  est du type itératif et les valeurs initiales d'itérations sont obtenues grâce à une méthode empirique (Andreas *et al.*, 1938) qui se base sur des dimensions mesurables. En premier lieu on obtient une quantité qui est dépendante de la forme de la goutte :

$$S = \frac{d_s}{d_e} \quad (1.19)$$

où  $d_e$  est le diamètre équatorial de la goutte,  $d_s$  est le diamètre mesuré à une distance  $d_e$  depuis le sommet de la goutte. Une autre quantité, dépendante de la forme de la goutte, est le rapport d'homothétie :

$$H = -\beta \left( \frac{d_e}{R_0} \right)^2 \quad (1.20)$$

Finalement la tension interfaciale est définie de la façon suivante :

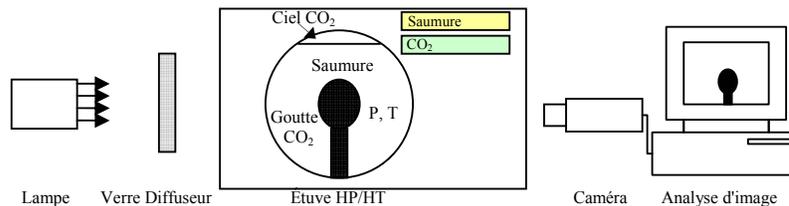
$$\gamma = \frac{-\Delta\rho g R_0^2}{\beta} = \frac{\Delta\rho g d_e^2}{H} \quad (1.21)$$

Les valeurs des diamètres sont obtenues à partir de l'image et l'échelle (pixel/mm) peut être calculée grâce au diamètre du capillaire qui a été mesuré avec un micromètre ( $\pm 0,05$  mm). Les valeurs de masse volumique de la phase riche en CO<sub>2</sub> ont été considérées comme égales à celle d'une phase pure en CO<sub>2</sub> (obtenues du National Institute of Standard Technology) basées sur les mesures expérimentales de King *et al.* (1991) qui montrent que la différence de masse volumique entre une phase pure CO<sub>2</sub> et une phase de CO<sub>2</sub> saturée en eau ne sont jamais supérieures ou égales à 0,5 %. Cette valeur correspond à l'erreur des mesures expérimentales de cette étude. Les masses volumiques de la phase riche en eau, c'est-à-dire, eau saturée en CO<sub>2</sub> avec du sel pour certaines mesures on été calculées à partir de deux relations :

- La première permet d'évaluer l'effet du sel sur la masse volumique (Rowe & Chou, 1970). Il s'agit d'une relation P-v-T-x obtenue à partir des résultats expérimentaux et des valeurs de masse volumique de la littérature,
- La seconde relation utilise une modification de l'équation d'état de Peng-Robinson (Søreide & Whitson, 1992) pour déterminer la quantité de gaz acide dans une solution d'eau pure ou d'eau salée. Une fois cette quantité obtenue, la deuxième relation prend cette valeur et fait une estimation de la masse volumique de la solution en utilisant le volume de dissolution infini du CO<sub>2</sub>. L'erreur liée à la différence de masse volumique n'est jamais supérieure à 0,0005 g/ml pour une eau non salée. En utilisant la méthode d'analyse d'erreur développée par Ambwani & Tomlinson (1979), on obtient une erreur de 2,5%.

Les calculs concernant les mesures de tension interfaciale ont été faits à partir d'un logiciel développé en FORTRAN.

Un montage type de détermination de l'IFT à partir de la forme de la goutte pour des conditions représentatives de stockage est présenté dans la Figure 12.



**Figure 12 : Montage type pour la détermination de l'IFT à partir de la forme de la goutte pendante (ou montante).**

### 1.2.2 Tension interfaciale eau pure – CO<sub>2</sub>

Le comportement des propriétés interfaciales avec la pression et la température dépend du système de fluides étudié (Gupta & Wang, 1995). Pour le système eau pure – CO<sub>2</sub> la tension interfaciale diminue avec la pression et peut augmenter, diminuer ou être stable avec la température selon la pression. La Figure 13 montre des résultats obtenus par Chun & Wilkinson (1995), Heuer & Harrison (1957 et 1996 respectivement). Dans cette figure, si on compare les résultats de Chun & Wilkinson à 35°C avec ceux à 71°C, on observe que l'IFT est supérieure pour une température plus basse. Après une certaine pression, 35 bar dans ce cas, les isothermes se croisent et l'IFT devient plus grande avec la température jusqu'à arriver à une certaine pression où les isothermes se rapprochent et l'IFT devient indépendante de la pression et de la température.

Les valeurs de Chun & Wilkinson (1995) ont été mesurées en utilisant la technique de la montée capillaire. Les problèmes liés à cette technique ont été expliqués dans la section 1.2.1. De plus, il semble qu'il n'y ait pas eu de prééquilibrage des phases. Aucune des phases n'est mise en contact dans le capillaire sans avoir été saturée préalablement. Dans un système comme le CO<sub>2</sub> et l'eau pour lequel la solubilité est très forte, la possibilité que les phases arrivent à se saturer seulement grâce au transfert de masse à travers l'interface dans un capillaire sont assez faibles. Il est toujours préférable de faire une présaturation de la phase en masse. En ce qui concerne les résultats de Heuer (1957), ils ont été obtenus en utilisant la technique de la goutte pendante (goutte pendante d'eau dans une cellule remplie de CO<sub>2</sub> saturé en eau) en faisant une présaturation de la phase en masse et avec un temps de maintien de la goutte dans la cellule de 10 secondes, considéré pour l'auteur comme suffisant pour que le CO<sub>2</sub> diffuse dans la goutte d'eau jusqu'à la saturer. Postérieurement, les travaux de Harrison (1996) ont montré que pour assurer la saturation des phases il est nécessaire que les gouttes restent un temps plus important, de l'ordre de plusieurs minutes, dans la cellule de mesure. Les résultats de Harrison ont été obtenus avec des gouttes qui restent une heure dans la cellule sans changement de la tension interfaciale.

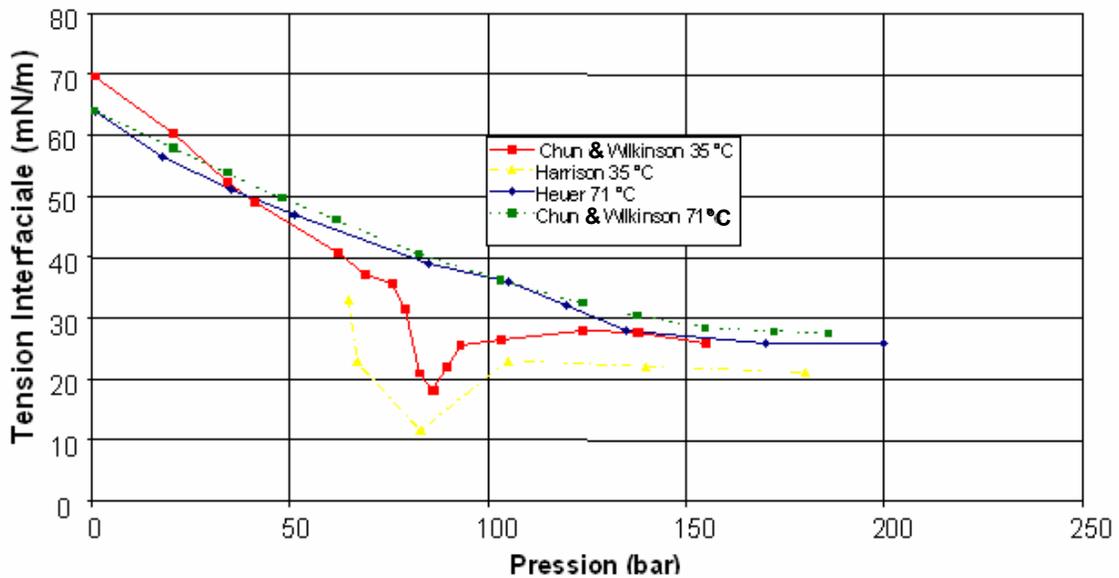
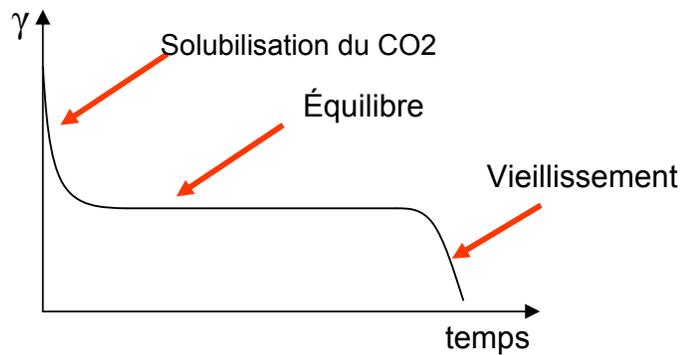
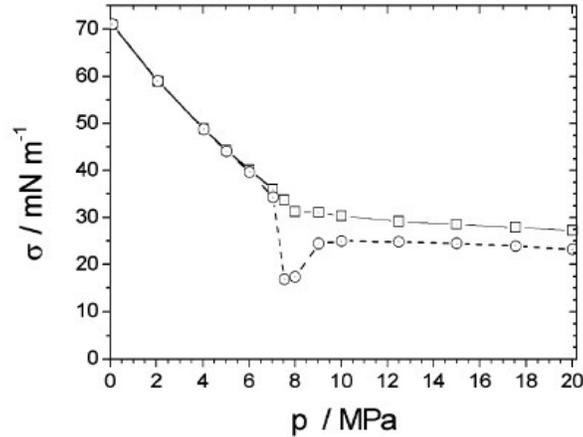


Figure 13 : Valeurs de la tension interfaciale eau-CO<sub>2</sub> en fonction de la pression pour différentes températures.

La Figure 13 montre clairement qu'il y a une différence importante entre les résultats obtenus par Harrison, 1996 et Chun & Wilkinson, 1995; à 35°C. Cette différence résulte sans doute des problèmes d'équilibre entre les phases (Chun & Wilkinson, 1995). Si les phases ne sont pas complètement saturées, l'IFT obtenue sera toujours supérieure à celle des phases en équilibre. La Figure 14 montre un schéma de la tension interfaciale du CO<sub>2</sub>-eau en fonction du temps. Au long terme il a été rapporté plusieurs fois une réduction de la valeur de l'IFT pour des effets de "vieillessement" associés à une possible contamination du système ou des problèmes d'équilibre de phases. Dans les figures ci-dessous on observe qu'à 27°C il y a une chute "apparente" très forte de l'IFT suivie par une remontée un peu plus douce au voisinage du point critique. Ce type de comportement a déjà été mentionné par plusieurs auteurs (Heuer, 1957; Chun & Wilkinson, 1995; Harrison, 1996). Cependant les explications de ce type de comportement ne sont pas toujours très satisfaisantes ou inexistantes. Néanmoins, Hebach (2002) présente des données expérimentales en changeant la position du thermocouple qui est dans la cellule de mesure (voir Figure 15). Au voisinage du point critique, la masse volumique varie beaucoup avec des petits changements de pression et température. Pour éviter ces incertitudes il faut placer le thermocouple le plus près possible de la goutte et utiliser la valeur exacte de la température au moment de prendre les images pour faire les estimations de masse volumique.



**Figure 14 : IFT Eau/CO<sub>2</sub> en fonction du temps**



**Figure 15 : Valeurs d'IFT obtenues à la même température avec deux positions différentes du thermocouple: les carrés représentent un thermocouple proche de la goutte, les cercles un thermocouple dans la paroi de la cellule (Hebach *et al.*, 2002).**

Quand on réalise des mesures des IFTs en utilisant la méthode de la goutte pendante (ou montante) en absence d'une cellule PVT, qui permettrait de saturer les fluides avant de faire une mesure, il est toujours conseillé d'avoir un ciel du fluide "goutte" dans la cellule pour assurer la saturation de la phase en masse.

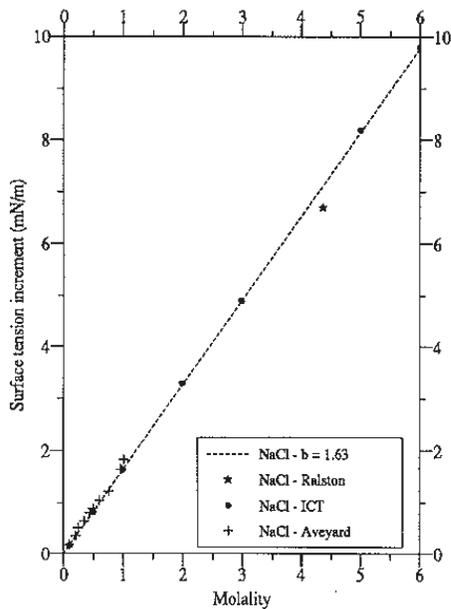
### 1.2.3 Tension interfaciale saumure – CO<sub>2</sub>

Pour ce système on trouve peu de données dans la littérature. En 2004, des valeurs d'IFT entre une saumure provenant du champ de Weyburn (premier projet qui a comme un des ses objectifs le stockage géologique du CO<sub>2</sub> dans un réservoir de brut) et du CO<sub>2</sub> on été publiées (Yang *et al.*, 2005) pour différentes valeurs de pression et de la température et une salinité constante égale à 4.270 ppm. Néanmoins ces données doivent être à priori considérées avec précaution car il semble que les phases n'aient pas été mises à l'équilibre avant la mesure (pas de fluide "goutte" présent dans la cellule de mesure). Ainsi, lorsqu'on observe l'évolution des gouttes en fonction du temps, on voit très clairement un processus de dissolution entre les phases qui est limité puisque la quantité de fluide "goutte" dans l'étuve est insuffisante. Cet artefact rend l'établissement d'une goutte stable difficile à obtenir et les résultats obtenus critiquables. De plus, ces auteurs rapportent une miscibilité entre la saumure et le CO<sub>2</sub>, ce qui n'est pas cohérent avec les valeurs rapportées dans des études antérieures (Chun & Wilkinson (1995), Heuer (1957) et Harrison (1996)) ni avec celles présentées dans cette thèse.

Récemment, Bennion & Bachu (2006, a) ont présenté des valeurs de tension interfaciale du système saumure-CO<sub>2</sub> en conditions de stockage. Dans cette étude il y a neuf valeurs d'IFT rapportées pour sept conditions thermodynamiques différentes. Les données présentées sont utiles pour identifier des tendances sur le comportement de l'IFT avec les variables thermodynamiques mais elles sont insuffisantes pour bien comprendre le comportement de l'IFT en conditions de réservoir ou pour développer des modèles pour estimer l'IFT analytiquement. Aussi, récemment, Chiquet *et al.* (2007) ont présenté un jeu des données plus complet pour ce qui concerne la gamme de températures et pressions étudiées et le nombre des valeurs obtenues expérimentalement. Néanmoins, ces auteurs n'ont travaillé

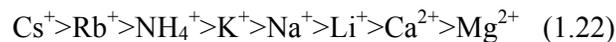
qu'avec une seule valeur de la salinité, ce qui ne permet d'évaluer l'influence de la présence du sel sur l'IFT.

Pour des systèmes saumure – air la tension superficielle a été mesurée par différents auteurs en fonction de la concentration en sel et du type de sel entre 20 et 21°C et 1 atm. La Figure 16 présente les résultats de l'augmentation de la tension superficielle en fonction de la concentration en NaCl obtenus par les différents auteurs. Selon ces résultats il existe une relation linéaire entre la molalité du NaCl et l'augmentation de la tension superficielle. Cette relation est de 1,63 mN/m d'augmentation pour chaque mole de NaCl par kilogramme d'eau.



**Figure 16 : Tension Interfaciale saumure NaCl-air (Argaud, 1992)**

La raison pour laquelle il existe une augmentation de la tension superficielle avec la concentration en sel est que les cations ont une adsorption négative à l'interface et les molécules d'eau situées à l'interface subissent une attraction due à l'énergie de solvation vers le sein de la phase en masse et cette attraction augmente avec le ratio entre charge de cation  $z +$  et la surface de cation  $r^2$  (Johansson *et al.*, 1974). Par conséquent l'effet des cations sur la tension superficielle augmente de la manière suivante :

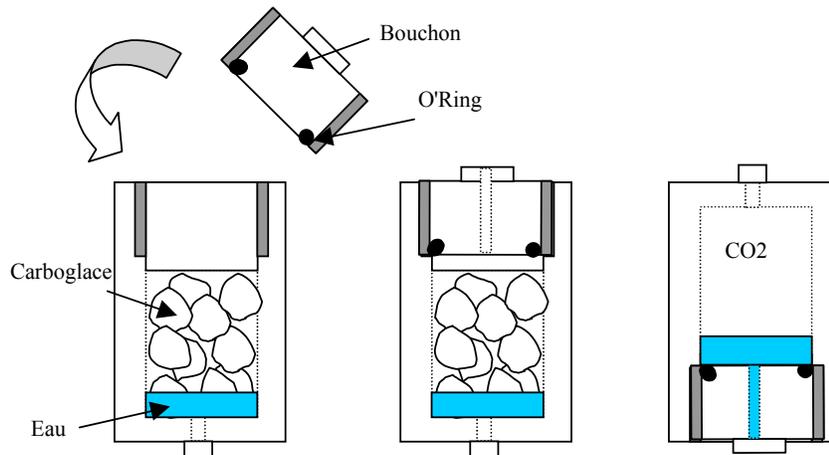


Massoudi & King (1975) montrent que cette relation linéaire entre la concentration molaire en sel et l'IFT est aussi présente dans le système saumure-CO<sub>2</sub> pour des pressions jusqu'à 60 bar, des concentrations jusqu'à 5 molal en NaCl et une température de 25 °C. En ce qui concerne l'effet de la température à une certaine concentration de sel, différents auteurs (Johansson *et al.*, 1974 et Aveyard, 1977) considèrent que l'augmentation de la tension superficielle doit être proportionnelle à la température exprimée en Kelvin. Néanmoins, il n'existe pas des données expérimentales qui prouvent cette hypothèse.

## 1.3 Matériels et Méthodes Expérimentales

### 1.3.1 Caractérisation des fluides

Pour la réalisation de ces expériences, on a utilisé du  $\text{CO}_2$  obtenu à partir de  $\text{CO}_2$  solide ou carboglace. En routine, l'utilisation de fluides saturés sous pression et en température, requiert des opérations de transfert depuis une cellule réservoir jusqu'à la cellule située dans l'étuve et utilisée pour l'injection. Dans le cadre des expériences d'injection de  $\text{CO}_2$ , une procédure beaucoup plus simple a été mise en place en utilisant du  $\text{CO}_2$  sous forme solide. La Figure 17 résume les différentes étapes de préparation. L'avantage principal de la carboglace est que l'on peut "transférer" initialement le  $\text{CO}_2$  dans la cellule directement sans utiliser de pompe. Une masse prédéfinie de carboglace est ainsi placée initialement dans la bouteille qui est ensuite fermée hermétiquement. La pression monte alors de manière progressive à mesure que la carboglace se met en équilibre thermodynamique, en se transformant en une phase gaz et/ou liquide. Les premiers tests ont révélé des problèmes de tenue du joint (O'Ring) assurant l'étanchéité de la cellule. En conditions de réservoir, le  $\text{CO}_2$  sous sa forme supercritique faisait gonfler le joint en contact direct avec le  $\text{CO}_2$ . Pour pallier à ce problème, un petit volume d'eau a été introduit initialement dans la cellule et celle-ci a été ensuite retournée pendant toute la durée de l'expérience de manière à ce que le joint reste constamment en contact avec la phase eau et pas dans la phase  $\text{CO}_2$  supercritique. Ceci a permis d'éliminer définitivement les problèmes de fuite au niveau de la bouteille de  $\text{CO}_2$ .

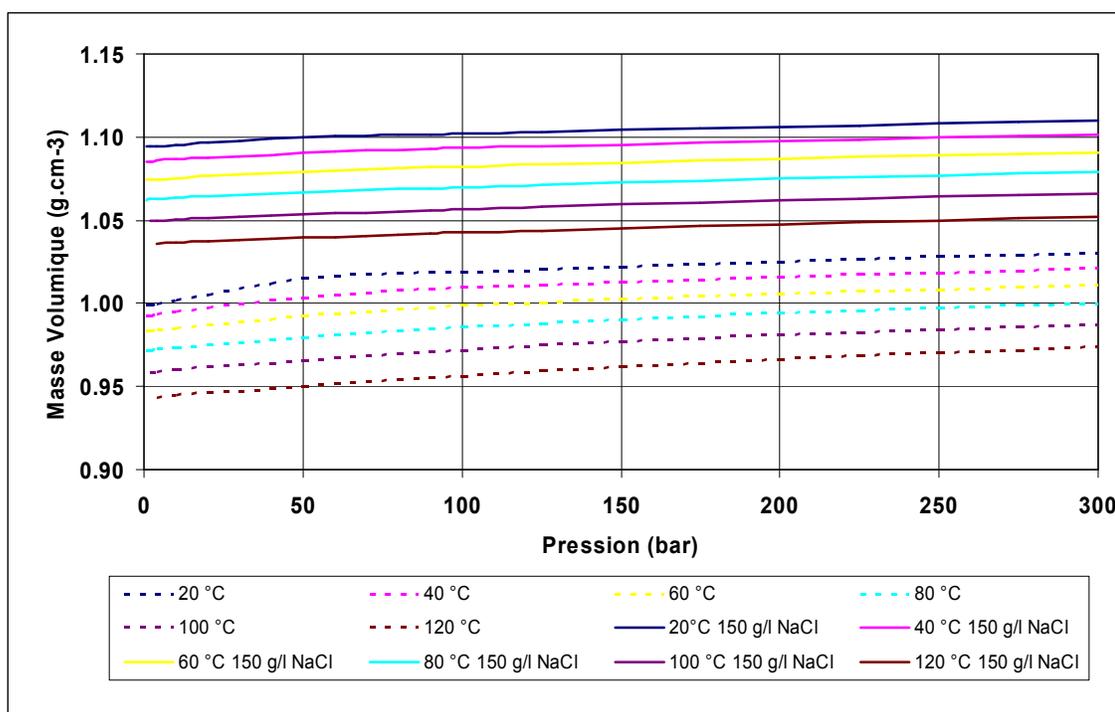


**Figure 17 : Étapes de préparation de la charge de  $\text{CO}_2$**

La saumure est préparée avec de l'eau distillée et du NaCl fourni par Fisher Scientific d'une pureté de 99,5%. Chaque solution de saumure a été filtrée avec un filtre de  $0,22 \mu\text{m}$ .

En ce qui concerne les propriétés des fluides nécessaires pour le calcul de la tension interfaciale on a eu seulement besoin des valeurs des masses volumiques du  $\text{CO}_2$  et de la saumure pour les différentes conditions de pression et température. Les valeurs de la masse volumique de la saumure saturée en  $\text{CO}_2$  ont été calculées à partir des relations décrites dans la section 1.2.1 et fournies par le département de thermodynamique de l'IFP (Fejean,

2005). La Figure 18 montre un exemple de ces résultats avec une différence importante (d'environ 7%) observée entre une saumure à 150 g/L de NaCl et de l'eau pure.



**Figure 18 : Masse volumique eau saturée en CO<sub>2</sub>. Eau pure vs. saumure 150 g/L (Fejean, 2005)**

En ce qui concerne les masses volumiques du CO<sub>2</sub> elles ont été considérées comme égales à celles du CO<sub>2</sub> pur (King *et al.*, 1991 et section 1.2.1). Ces valeurs ont été obtenues par le National Institute of Standard Technology. La Figure 18 montre un exemple du comportement de la masse volumique du CO<sub>2</sub> pur avec la pression et la température.

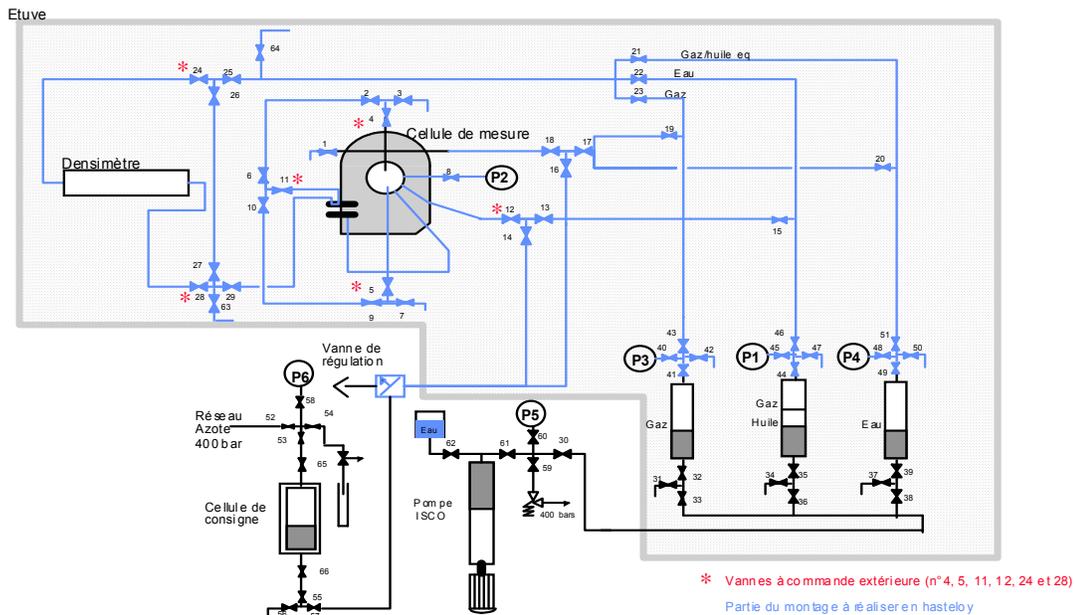
### 1.3.2 Dispositif expérimental

La Figure 19 montre un schéma du montage expérimental utilisé. Cet appareillage peut fonctionner pour des pressions et des températures qui vont jusqu'à 350 bar et 130 °C respectivement. L'appareillage se compose d'une cellule de déplacement sans piston en Hastelloy d'un volume égal à 0,75 L placée à l'extérieur de l'étuve, de trois cellules en Hastelloy à piston de 0,250 L placées à l'intérieur de l'étuve, d'une cellule de mesure en Hastelloy de 30cm<sup>3</sup> et d'un système de régulation de pression utilisant une pression d'azote. Toutes les vannes sont en Hastelloy, ainsi que toute la tuyauterie placée à l'intérieur de l'étuve. La cellule placée à l'extérieur de l'étuve permet de préparer le CO<sub>2</sub> gazeux, liquide ou supercritique à partir du CO<sub>2</sub> solide. Elle permet aussi de pré-saturer le CO<sub>2</sub> en eau à une température inférieure à celle de l'étuve. Une des cellules à piston placée à l'intérieur de l'étuve sert à injecter le CO<sub>2</sub> dans la cellule de mesure, l'autre cellule sert à injecter la saumure et la troisième est utilisée en cas de fuite ou de n'importe quel autre incident qui pourrait se produire dans les autres cellules. La cellule de mesure permet de placer un

capillaire dans sa partie basse ou dans sa partie haute, c'est-à-dire, qu'elle permet de réaliser des gouttes montantes ainsi que des gouttes pendantes. Dans nos expériences on a choisi de mesurer les IFT à partir de gouttes de CO<sub>2</sub> qui montent dans une ambiance de saumure dans le but de faciliter la visualisation. On a utilisé un capillaire en verre de 1,5 mm de diamètre extérieur et 0,45mm de diamètre intérieur. D'autres expérimentateurs (Hebach *et al.*, 2002) utilisent des capillaires métalliques ce qui pose des problèmes de corrosion à cause de l'acide carbonique qui se forme entre le CO<sub>2</sub> et l'eau. Le capillaire est aussi utilisé comme référence de dimension pour mesurer la taille réelle de la goutte.

### **Tensions interfaciales : nouveau montage**

Version du 14 Décembre 1999



**Figure 19 : Dispositif utilisé pour la détermination des IFT**

En ce qui concerne les pompes, on a utilisé des pompes ISCO 260D pour la cellule extérieure et pour les cellules d'injection qui se trouvent à l'intérieur de l'étuve. Une pompe Pharmacia P-500 a été utilisée pour tout ce qui concerne le nettoyage de l'appareillage ainsi que pour le changement des fluides (passage d'une saumure à une autre de concentration différente)

Chaque cellule a un capteur de pression relié à un système d'acquisition de données (S.A.D). Ce système est connecté à un ordinateur (Eurotherm Chessell) qui enregistre les données toutes les 30 secondes. Une sonde de platine est placée dans la paroi de la cellule de mesure et une autre dans l'étuve.

Pour le système d'acquisition des images on a aligné la source de lumière, la goutte et la caméra (voir Figure 12). Une lampe marque FORT modèle Lux 150 a été utilisée comme source de lumière avec des plaques de verre dépoli pour faciliter la diffusion et l'homogénéisation de la lumière. Une caméra digitale de marque Sony modèle DFW-SX900 et un objectif de marque Nikon 18-108mm modèle F25 ont été utilisés pour agrandir et transmettre l'image de la goutte aux logiciels de traitement d'image et de calcul de la tension interfaciale. Un capillaire d'étalonnage a été utilisé pour valider le système

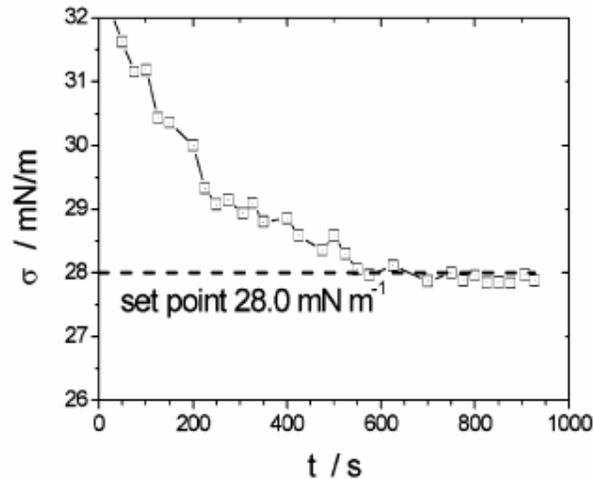
d'acquisition des images, c'est-à-dire, vérifier les relations x-y des images. Ce logiciel calcule l'IFT à partir du profil de la goutte avec les équations décrites dans la section 3.4. Cette méthode de calcul a été développée à l'origine par Rotenberg *et al.* (1983) sous le nom ADSA (de l'anglais *Axisymmetric Drop Shape Analysis*). Notre logiciel contient une amélioration qui permet de faire le calcul lorsque la goutte n'est pas dans le même axe que le capillaire ce qui était une limitation dans la méthode originale. Ce logiciel a été validé avec la détermination de la tension interfaciale pour des systèmes eau/air, dodécane/air et eau/dodécane pour des différentes pressions et températures.

### 1.3.3 Protocole expérimental

La détermination de l'IFT en pression et en température, du système saumure/CO<sub>2</sub> à partir des expériences de la goutte montante s'effectue selon la procédure suivante :

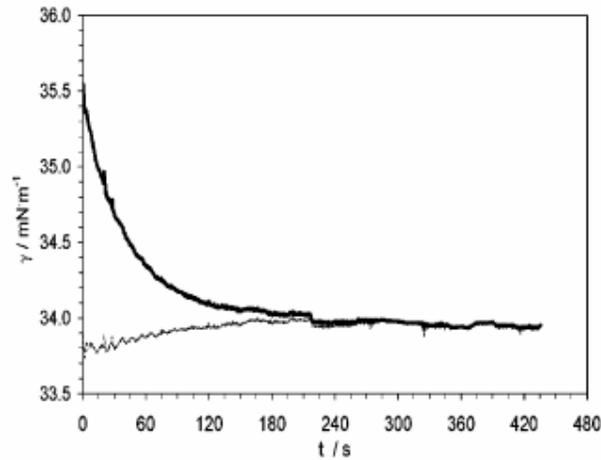
1. Nettoyage du système avec de l'eau distillée filtrée avec un filtre de 0,22  $\mu\text{m}$ .
2. Vérification de la propreté du montage en mesurant la tension superficielle de l'eau (système eau/air) en conditions ambiantes. Cette valeur doit être de 72mN/m  $\pm$  3%.
3. Écoulement à faible débit de saumure (de 5 à 10 cm<sup>3</sup>/h) dans tout l'appareillage qui se trouve dans l'étuve (sauf la cellule d'injection contenant le CO<sub>2</sub>) pendant 24 heures.
4. Mise en place du CO<sub>2</sub> dans la cellule d'injection du CO<sub>2</sub> et mise en pression et température de tout le système. La pression initiale doit se trouver entre 50 et 65 bar. Une fois le système aux conditions P et T souhaitées il est nécessaire d'injecter du CO<sub>2</sub> dans la cellule de mesure jusqu'à l'apparition d'un ciel de CO<sub>2</sub>. Ce ciel sert à garantir qu'il y a suffisamment de CO<sub>2</sub> pour saturer la phase en masse (la saumure). On laisse le système dans les mêmes conditions toute la nuit de façon à que la saturation soit complète.
5. La détermination des isothermes d'IFT avec la pression a été faite en compression pour toutes nos expériences. Les isothermes réalisées en décompression posent des problèmes pour la visualisation (apparition de bulles du fait du dégazage) ainsi que des équilibres très longs à atteindre.
6. On injecte une goutte dans la cellule de mesure à très faible débit de façon à modifier le moins possible la pression dans la cellule de mesure. Une fois la goutte proche de sa taille maximale on la laisse au repos entre 15 et 20 minutes pour garantir sa saturation. La taille de la goutte doit être constante au moment de prendre les images. On prend 5 photos de la goutte pour faire 5 calculs d'IFT et obtenir une valeur moyennée. Si on a des doutes sur les états d'équilibre on peut déterminer la valeur de l'IFT en fonction du temps jusqu'à ce que cette valeur soit constante.
7. Une fois obtenue la valeur d'IFT pour une pression déterminée, on augmente la pression dans la cellule en injectant du CO<sub>2</sub> et on laisse le système se stabiliser pendant plusieurs heures.
8. Pour déterminer l'IFT à cette nouvelle pression on répète le point numéro 6.
9. Pour passer à une autre température on décomprime tout le système jusqu'à environ 50 – 65 bar et on laisse le système se stabiliser pendant 24 heures. On répète les points 6 et 7 pour chaque valeur de pression.
10. Pour changer la concentration de la saumure on répète les points 1, 2 et 3.

L'estimation du temps d'équilibre a été obtenue à partir d'expériences antérieures faites avec le même appareillage. On pensait pouvoir considérer que le système était en équilibre une fois que la pression dans la cellule de mesure était stable, pourtant à partir de plusieurs expériences, on est arrivé à la même conclusion que d'autres expérimentateurs (Harrison, 1996 ; Da Rocha, 2000 ; Hebach, 2002) : il est nécessaire que les gouttes restent plusieurs minutes dans la cellule de mesure pour que l'IFT atteigne une valeur constante et qu'on puisse considérer que les conditions soient stabilisées. La Figure 20 montre l'évolution de l'IFT en fonction du temps en utilisant la masse volumique des phases saturées pour le calcul.



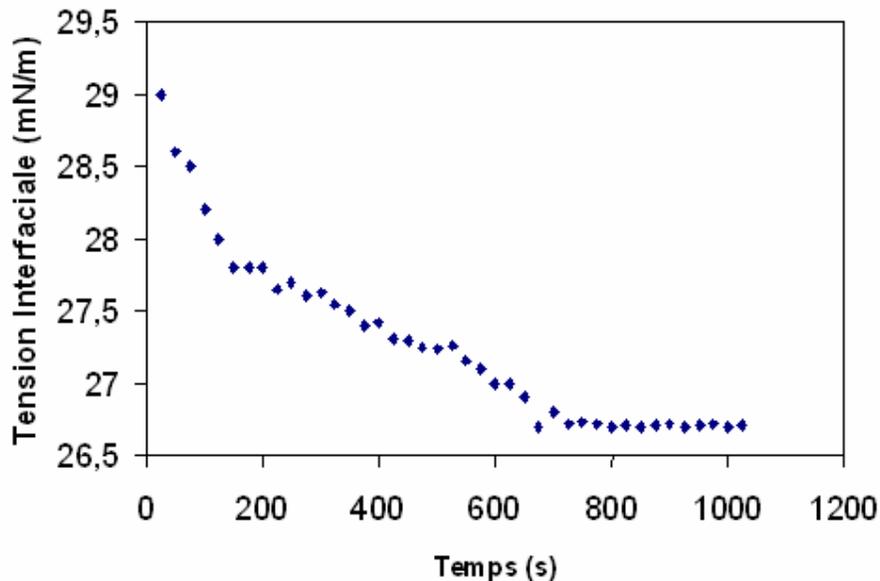
**Figure 20 : Évolution de l'IFT eau/CO<sub>2</sub> en fonction du temps pour une même goutte ( Hebach, 2002)**

Dans notre étude on a trouvé des temps d'équilibrage entre 8 et 15 minutes selon les conditions thermodynamiques. Selon un travail récent publié par Hebach *et al.* (2005), l'IFT ne changerait pas avec le temps (ou au moins pas à un niveau tel qu'il puisse être observé expérimentalement) une fois que la goutte est formée (voir Figure 21). La difficulté est qu'il faut connaître la valeur exacte de la masse volumique de chaque phase au moment de la mesure. La Figure 21 montre l'évolution de l'IFT eau/CO<sub>2</sub> en fonction du temps obtenue par Hebach (2005) à 298 K et 66 bar. La ligne la plus fine montre l'évolution réelle de l'IFT et la ligne la plus épaisse montre l'évolution de l'IFT calculée à partir des valeurs de masses volumiques constantes et égales à celle des phases saturées. Les valeurs de la masse volumique en fonction du temps utilisé par Hebach proviennent d'une corrélation développée par le même auteur (2004) donc ne sont pas des valeurs obtenues au cours d'une expérience. De plus, cette corrélation consiste simplement à une régression de moindres carrés des valeurs expérimentales. Pour toutes ces raisons on conseille de prendre avec précaution les résultats présentés dans la Figure 21.



**Figure 21 : Évolution de l'IFT avec le temps (Hebach, 2005)**

Le dispositif utilisé dans notre étude ne contient pas de cellule PVT (ou un autre système de mesure de densité), donc il n'est possible de faire des mesures qu'une fois les phases saturées, c'est-à-dire, une fois que le système est en équilibre; pour cela il faut que les phases aient un temps d'équilibrage suffisant et que les gouttes s'équilibrent dans la cellule pendant plusieurs minutes, jusqu'à ce que la valeur d'IFT calculée avec les masses volumiques des phases saturées soit constante. Pour ces raisons on considère que notre protocole expérimental reste valide pour la détermination des IFT du système saumure/CO<sub>2</sub> si l'on peut considérer que le système est à l'état d'équilibre. La Figure 22 montre l'évolution de la tension en fonction du temps avec des valeurs obtenues dans notre étude si on utilise les masses volumiques des phases saturées.



**Figure 22 : Évolution de l'IFT en fonction du temps. 120 bar, 27°C et 5 g/L NaCl.**

## 1.4 Résultats et Discussions

### 1.4.1 Effets de la pression et de la température

La Figure 23 présente les résultats de l'évolution de la tension interfaciale eau pure/CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à T = 71°C que nous avons comparée avec les résultats obtenus par d'autres expérimentateurs (Heuer, 1957; Chun & Wilkinson, 1995). Heuer a utilisé la méthode de la goutte pendante et Chun & Wilkinson ont utilisé la méthode de l'ascension capillaire. Nos résultats montrent des valeurs d'IFT plus basses pour des basses pressions (<150 bar), cette différence peut-être expliquée à partir des problèmes d'équilibre dans le travail de Heuer et dans celui de Chun and Wilkinson. Heuer obtient ses valeurs à partir du profil de la goutte 10 secondes après sa formation, ce temps n'est pas suffisant pour garantir l'équilibre. Chun & Wilkinson obtiennent l'équilibre de phases dans le tube capillaire, pourtant les temps pour lesquels ils observaient l'équilibre de l'ascension capillaire sont très courts, ce qui laisse supposer que le système entier risquait de ne pas être en équilibre.

Dans notre étude trois températures ont été choisies, 27, 71 et 100°C dans le but de couvrir la plupart des cas de stockage, états liquide et supercritique, où la masse volumique du CO<sub>2</sub> et donc les quantités stockées en sous-sol sont les plus grandes. On ne peut pas calculer l'erreur sur les mesures effectuées du fait de l'impossibilité de déterminer l'incertitude sur les masses volumiques fournies par le département de thermodynamique (Fejean, 2005) Pour tester la reproductibilité, on a décidé de faire l'analyse de plusieurs images aux mêmes pressions, températures et concentration en sel et de calculer la déviation standard sur les résultats. La déviation standard la plus grande que l'on ait trouvée est de 3,5%.

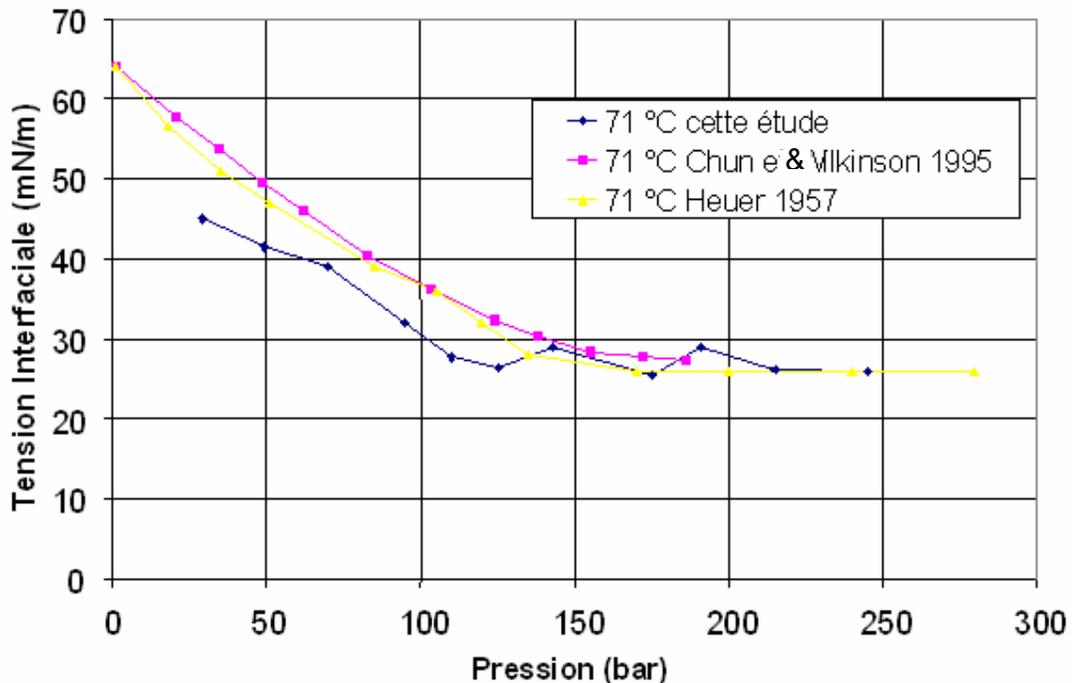


Figure 23 : Tension interfaciale du système Eau Distillée/CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à 71 °C.

Le Tableau 3 montre tous les résultats d'IFT obtenus pour le système (eau + NaCl) + CO<sub>2</sub> pour différentes températures, pressions et concentrations de NaCl dans l'eau.

**Tableau 3 : Résultats d'IFT en fonction de la pression, de la température et de la salinité.**

<b>0,085 m NaCl (5 g/L)</b>					
27 °C		71 °C		100 °C	
Pression (bar)	IFT (mN/m)	Pression (bar)	IFT (mN/m)	Pression (bar)	IFT (mN/m)
48	37,75	51,1	41,13	68	38,148
61	33,37	61,7	39,50	96	35,116
68,5	27,51	67,7	37,50	122,5	31,33
82,2	27,53	83,2	33,08	143,7	29,9
106,5	27,93	91,3	32,59	170,5	27,94
120	26,72	107,1	30,30	202,3	26,98
175	25,73	119,8	29,80	226,2	26,14
205	25,77	142,9	29,24	236	26,03
240,1	26,00	175	26,52		
		207,1	26,78		
		242,7	24,78		
<b>0,87 m NaCl (50g/L)</b>					
27 °C		71 °C		100 °C	
Pression (bar)	IFT (mN/m)	Pression (bar)	IFT (mN/m)	Pression (bar)	IFT (mN/m)
52,7	38,38	59,9	41,79	63,2	41,47
60,3	35,43	66,5	40,96	83,5	38,26
68,5	28,21	81	37,54	103,3	34,848
82	28,80	95,6	32,50	119,5	32,3766
95	29,15	117,5	27,49	153	29,884
109,7	29,40	135	28,09	181,5	29,228
126	27,88	166,7	27,74	214,1	27,3
194,7	27,52	197,2	28,18	258	25,97
163,9	28,77	225,1	27,59		
247,5	27,53	252,6	27,13		
<b>1,79 m NaCl (100g/L)</b>					
27 °C		71 °C		100 °C	
Pression (bar)	IFT (mN/m)	Pression (bar)	IFT (mN/m)	Pression (bar)	IFT (mN/m)
51,2	39,58	50,7	46,77	63,5	44,63
62,5	36,19	61,8	44,92	84,1	42,00
69,2	30,30	67,7	42,68	109,3	37,67
81,5	26,65	82	39,45	137,5	34,78
93	28,23	95	36,66	169	32,45
109	30,05	114	33,54	189,2	31,41
127	27,00	130,5	32,15	254	27,65
151,9	27,54	151	30,04		
206	28,16	175,5	29,25		
226	28,32	201	29,04		
		225,5	29,69		
		246	28,67		
<b>2,75 m NaCl (150g/L)</b>					
27 °C		71 °C		100 °C	
Pression (bar)	IFT (mN/m)	Pression (bar)	IFT (mN/m)	Pression (bar)	IFT (mN/m)
49,8	41,56	51,1	47,87	64,3	45,13
62,7	36,81	62,2	44,79	84,8	43,19
82	30,64	67,7	43,79	106,7	39,43
107,3	29,26	82,1	40,54	131,2	35,96
123,6	29,67	94	38,29	161,5	33,64
147,4	30,29	107,8	35,95	207,3	31,11
176,1	29,79	121	33,87	227,6	29,57
202,2	29,58	149,3	30,19		
225,5	29,78	174,5	29,19		
245,5	30,02	204,7	29,95		
		232	29,96		

Les Figures 24, 25 et 26 montrent les valeurs d'IFT en fonction de la pression pour 27, 71 et 100 °C respectivement.

Pour des températures de 27 et 71 °C l'IFT se stabilise à une valeur constante qu'on peut nommer "IFT Plateau" qui semble ne pas dépendre de la température, pourtant la pression à laquelle on arrive à cette valeur dépend de la température. A 27 °C ce plateau est atteint à 80 bar alors qu'à 71 °C il est atteint à 150 bar. Ce type de stabilisation après une certaine pression à une valeur plateau d'IFT indépendante de la température a déjà été rapportée dans la littérature (Heuer, 1957; Chun & Wilkinson, 1995 et Hebach *et al.*, 2002) entre 25 et 60°C pour un système eau pure/CO<sub>2</sub>. Pour une température de 100°C il n'a pas été possible d'observer ce plateau. Il faudrait sans doute monter plus en pression (peut-être plus de 350 bar) pour observer une stabilisation de l'IFT. Chiquet *et al.* (2006) ont rapporté des valeurs d'IFT pour une gamme de température similaire à celle de notre étude et pour des pressions qui vont jusqu'à 450 bar. Ces derniers résultats montrent que pour des pressions plus élevées que celles de notre étude une valeur constante de l'IFT peut-être atteinte à 100 °C.

Il est important de remarquer que la pression à laquelle ce plateau est atteint ne semble pas dépendre de la salinité ni à 27 °C ni à 71 °C. Néanmoins, la valeur de l'IFT au plateau dépend de la salinité. Pour la salinité la plus basse (5 g/L en NaCl), une fois le plateau atteint, l'IFT à 27 et à 71°C est la même et est égale à 26 mN/m; on appelle cette valeur *IFT Plateau* ou  $\gamma_{W,plateau}$ , où l'indice W correspond à l'eau pure. Dans la figure 25 on présente des isothermes d'IFT obtenues à 71 °C. Dans cette figure on observe que la différence d'IFT entre l'eau pure et une concentration en NaCl de 0,085 molal (5 g/L) est négligeable; raison pour laquelle on considère que nos résultats à la concentration en NaCl la plus basse (0,085 molal ou 5 g/L) est égale à celle de l'eau pure. Pour une concentration en NaCl si faible, un effet négligeable du sel sur l'IFT a déjà été rapporté pour des pressions jusqu'à 60bar (Massoudi & King, 1975). Nos résultats sont présentés avec la concentration molale en sel pour pouvoir être comparés avec ceux obtenus précédemment par les autres auteurs mentionnés dans la section de bibliographie de ce chapitre.

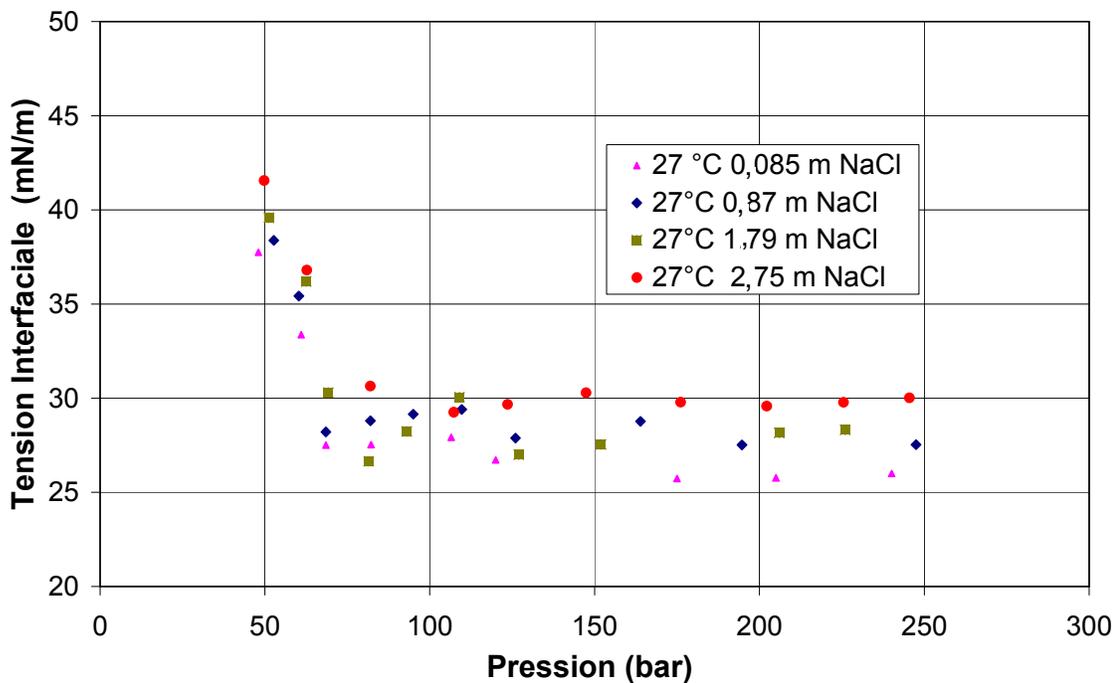


Figure 24 : IFT Saumure/CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à 27 °C et différentes concentrations de NaCl.

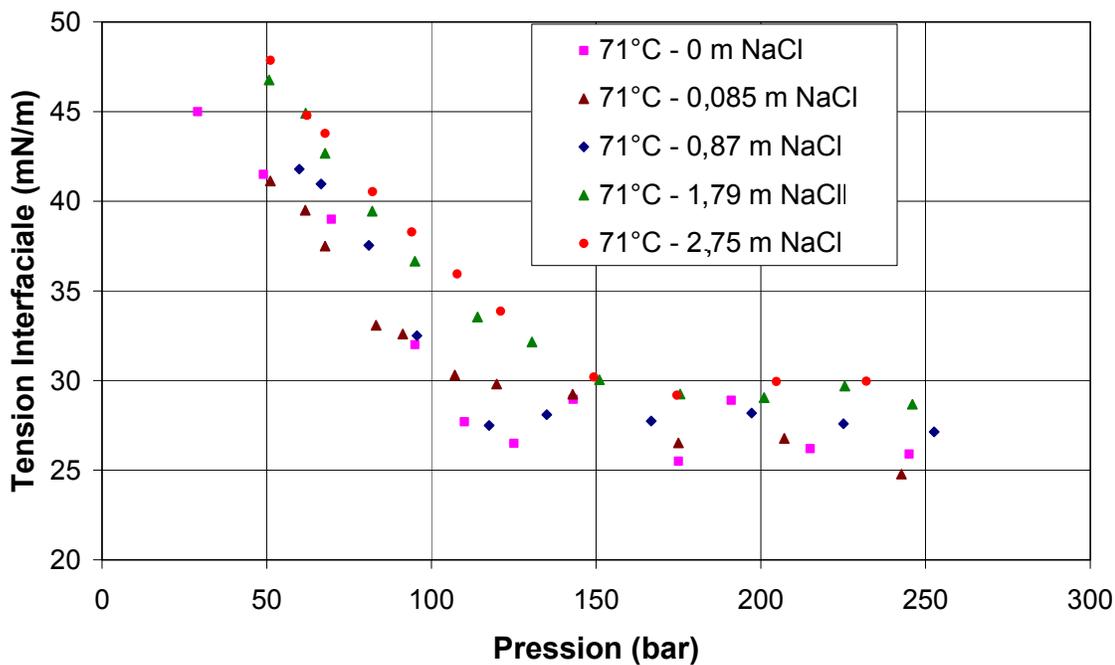
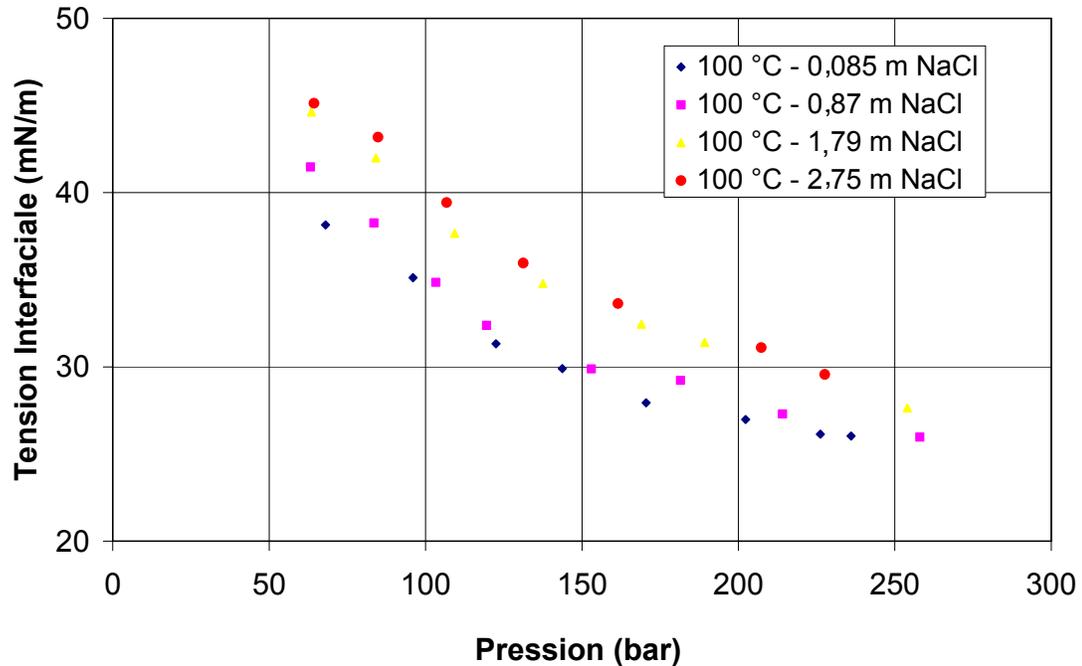


Figure 25 : IFT Saumure/CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à 71 °C et différentes concentrations de NaCl.



**Figure 26 : IFT Saumure/CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à 100 °C et différentes concentrations de NaCl.**

Les Figures 27, 28, 29 et 30 montrent les mêmes résultats présentés d'une manière différente. Chaque figure représente une concentration en sel différente. On cherche à montrer avec ces figures que pour de fortes pressions l'IFT atteint une valeur constante qui ne dépend pas de la pression ni de la température, pour la gamme de salinités étudiée. Aux fortes pressions, le CO<sub>2</sub> se rapproche de l'incompressibilité (masse volumique constante et peu de différence de masse volumique eau-CO<sub>2</sub>). Aux faibles températures cette incompressibilité est atteinte à une pression plus basse. En ce qui concerne la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau, une évolution similaire en fonction de la pression a déjà été rapportée, c'est-à-dire, le nombre additionnel de moles dissoutes du fait d'un incrément de pression devient extrêmement faible aux fortes pressions (Wiebe, 1941; Malinin & Savelyeva, 1972; Malinin & Kurovskaya, 1975). Ce type de comportement montre qu'il y a une réduction importante des effets d'échanges entre les phases et de la solubilité sur l'IFT; ce qui pourrait expliquer l'existence d'un plateau dans l'IFT après une certaine valeur de pression (80 bar à 27°C et 150 bar à 71°C) laquelle dépend seulement de la température.

L'ensemble des résultats qui viennent d'être présentés suggère la possibilité d'extrapoler l'IFT pour des plus fortes pressions et d'établir une valeur de 26 mN/m ( $\gamma_{W,plateau}$ ) pour l'eau pure ou de très faibles concentrations en sel et des autres valeurs selon la salinité. Les résultats de Chiquet *et al.* (2007) montrent que ce type d'extrapolation est valable pour des pressions qui vont jusqu'à 450 bar.

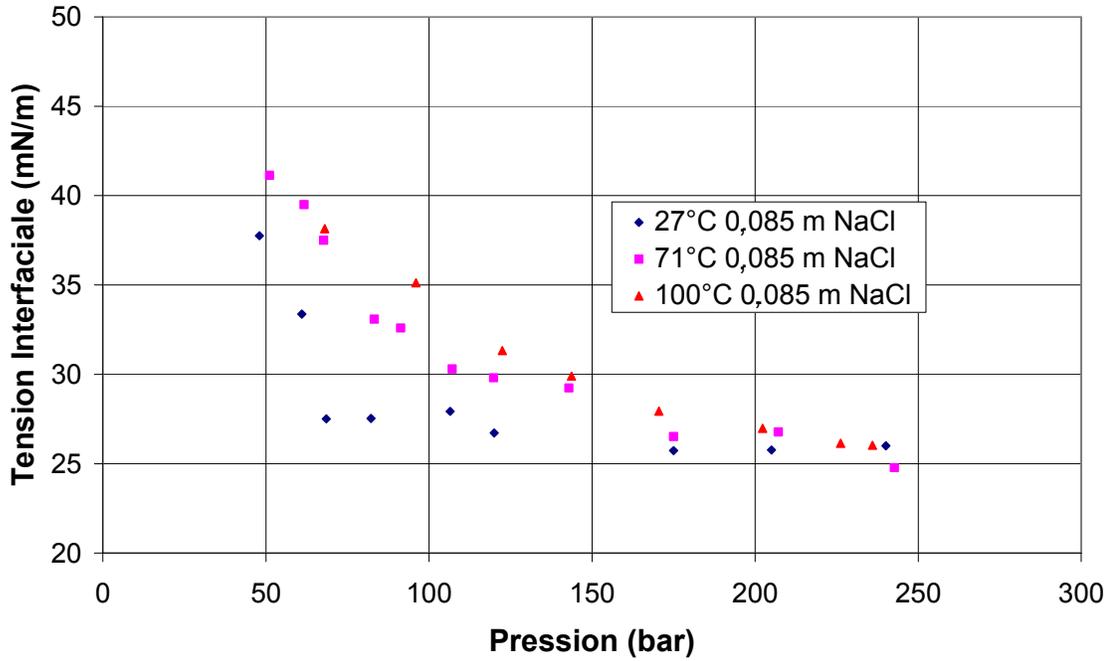


Figure 27 : IFT Saumure/CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à 0,085 m de NaCl et différentes températures.

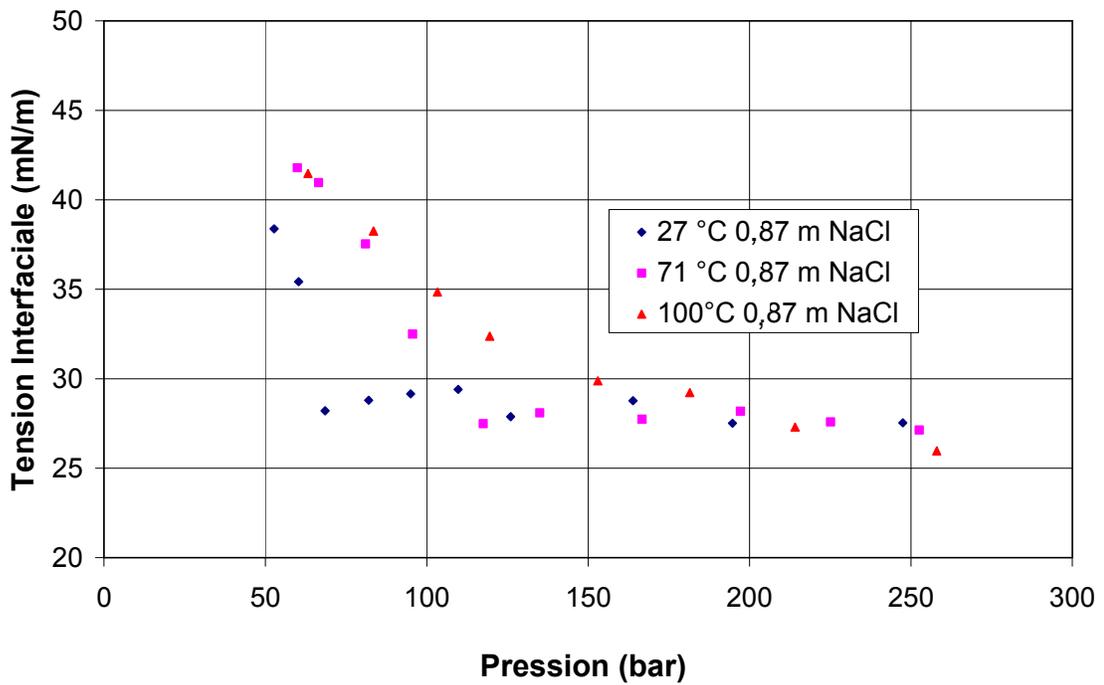


Figure 28 : IFT Saumure/CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à 0,87 m de NaCl et différentes températures.

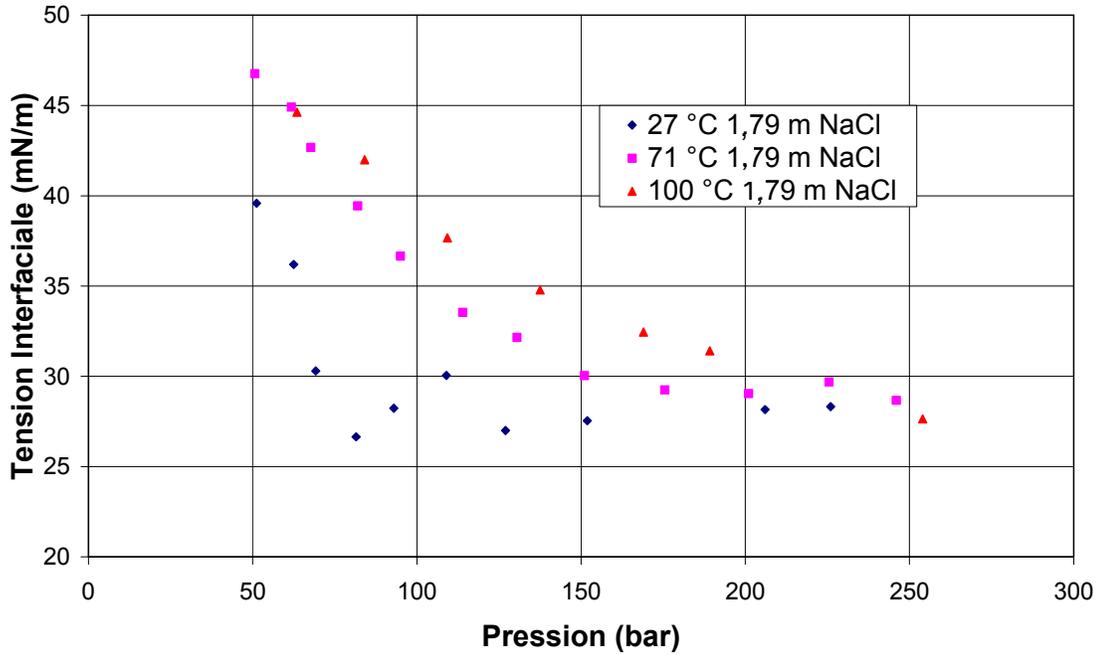


Figure 29 : IFT Saumure/CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à 1,79 m de NaCl et différentes températures.

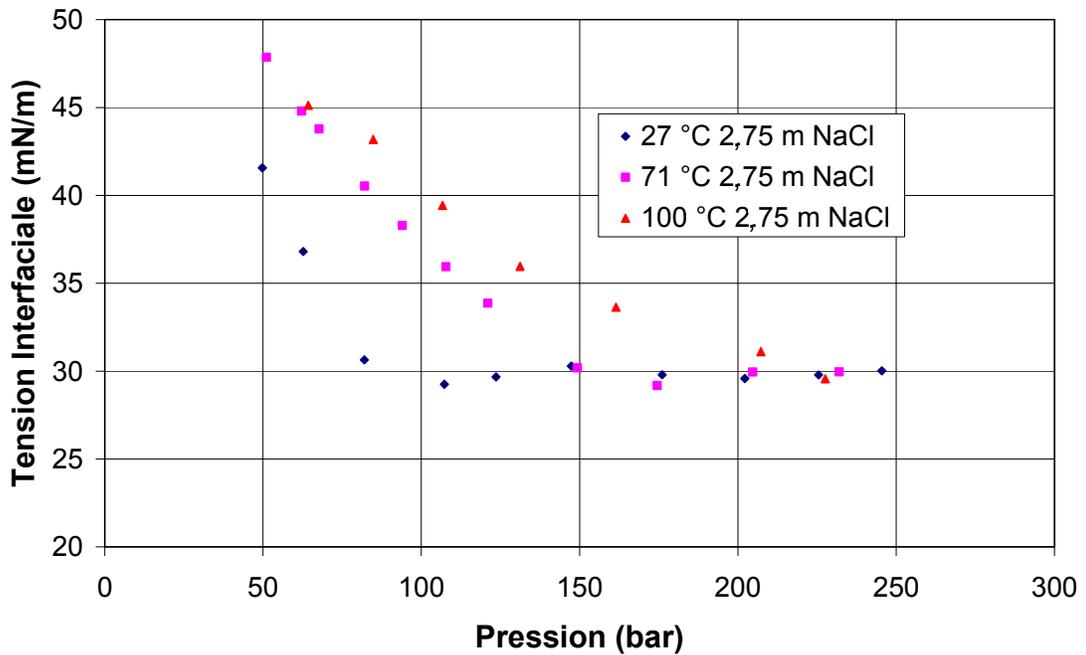


Figure 30 : IFT Saumure/CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à 2,56 m de NaCl et différentes températures.

#### 1.4.2 Effets de la salinité

Nos résultats montrent une augmentation linéaire de l'IFT avec la concentration molale en NaCl, conforme aux résultats de la littérature. La raison de cette augmentation a été présentée dans la section 1.2.3. Pour des faibles pressions, cette augmentation est plus importante aux fortes températures telles qu'observées dans la Figure 31. Une fois le plateau d'IFT atteint, à 27 et 71 °C, la différence dans l'augmentation de l'IFT pour une concentration en sel donnée devient négligeable (voir Figure 31). A 27 °C et faibles pressions il est possible d'établir une relation linéaire pour rendre compte de l'augmentation de l'IFT en fonction de la concentration en sel. Cette relation est exprimée de la façon suivante:

$$\Delta\gamma = 1,49 \cdot m \quad (1.23)$$

d'où  $\Delta\gamma$  représente l'augmentation de l'IFT et  $m$  la concentration molale en NaCl. A 71 et 100°C la pente de cette dernière équation est plus grande (voir la Figure 31). Une fois le plateau atteint on observe une pente unique (indépendante de la température) égale à 1,43 (voir Figure 32). Une dépendance linéaire de la tension superficielle avec la concentration en sel a déjà été rapportée par Argaud (1992), présentée Figure 16. Les données utilisées par cet auteur ont été obtenues à 20°C et 1 bar pour un système Saumure/Air de 0 à 6,0 molal. Cet auteur rapporte une dépendance de l'augmentation de l'IFT avec la salinité,  $\Delta\gamma/m$ , égale à 1,63. Cette valeur est proche de celle que l'on a obtenue à 27 °C pour un système saumure/CO<sub>2</sub> avant que l'IFT n'atteigne un plateau,  $\Delta\gamma/m = 1,49$ . Des relations analogues ont été établies pour des autres chlorides en condition ambiante (Argaud, 1992) et respectent le classement présenté par l'équation (1.22). Massoudi & King (1975) présentent des valeurs de l'augmentation de l'IFT dues à la présence de sels pour des pressions jusqu'à 60 bar, des concentrations en NaCl entre 0 et 6 molaire et  $T = 25^\circ\text{C}$  pour le système saumure-CO<sub>2</sub>. Cette dernière étude présente aussi une relation linéaire dont la pente ( $\Delta\gamma/m$ ) est de 1,58; ce qui est proche de la valeur trouvée dans notre étude. Pour le KCl, le MgCl<sub>2</sub> et le CaCl<sub>2</sub> l'augmentation de l'IFT n'est pas linéaire aux fortes molalités. Néanmoins, dans la plupart des cas, la concentration en sels dans les eaux de réservoir est située dans la gamme des molalités où une relation linéaire a été rapportée. Il n'existe pas de données expérimentales disponibles pour évaluer l'augmentation de l'IFT due à la présence des différents sels simultanément, par exemple, savoir si cette augmentation est additive ou pas.

Quelques auteurs (Johansson & Eriksson, 1974, Aveyard *et al.*, 1977) suggèrent que l'augmentation de la tension superficielle est proportionnelle à la température en Kelvin pour une concentration en sel donnée. Cependant, les résultats présentés dans cette thèse sont contraires à cette hypothèse. En fait, l'augmentation de l'IFT entre 71 °C et 100 °C rentre dans le domaine de déviation standard de nos résultats.

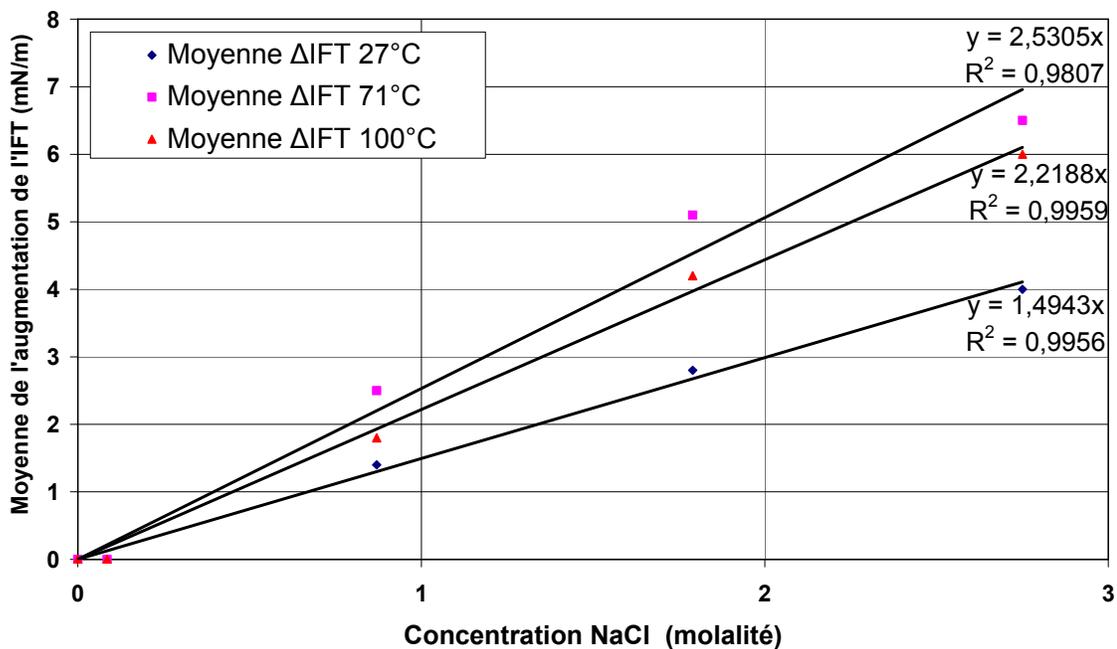


Figure 31 : Moyenne de l'augmentation de l'IFT en fonction de la molalité avant le plateau.

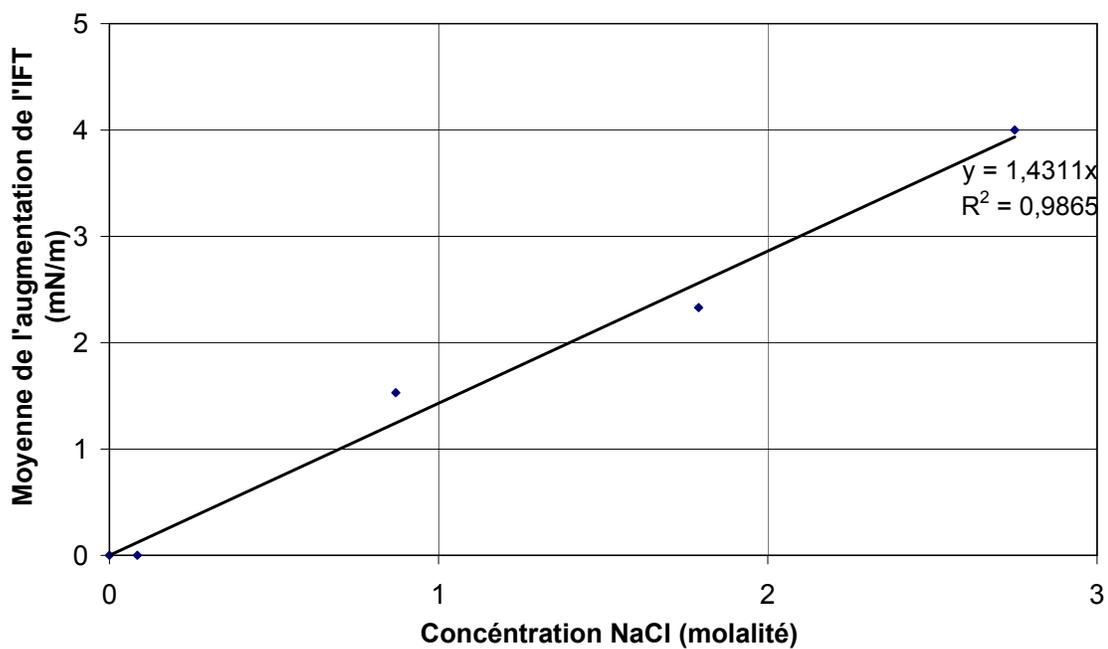


Figure 32 : Moyenne de l'augmentation de l'IFT en fonction de la molalité après le plateau (valable que entre 27 et 71 °C).

## 1.5 Possibles implications sur le stockage géologique

Les données de la littérature disponibles au début de notre étude qui pouvaient être utilisées par un ingénieur réservoir pour estimer l'IFT du système eau-CO<sub>2</sub> ou du système saumure-CO<sub>2</sub> ne prenaient pas en compte l'effet de la solubilité de CO<sub>2</sub> dans l'eau sur la masse volumique de la phase aqueuse. Dans notre étude, à forte pression et faible température (255 bar et 27°C), le fait de ne pas prendre en compte cet effet est important parce que la différence de masse volumique entre les phases est très faible. Par exemple, à 240 bar et 27°C cette différence de masse volumique est de 14 % plus faible si le CO<sub>2</sub> n'est pas pris en compte pour l'estimation de la densité de la saumure. Chiquet *et al.*(2006) montrent qu'à 450 bar et 25°C l'impact d'un tel effet est estimé à 70% de la valeur de la différence de masse volumique. La différence de masse volumique rentre linéairement dans le calcul de l'IFT donc cet effet peut expliquer pourquoi aux fortes pressions (une fois le plateau atteint) il existe une différence entre les valeurs rapportées à fortes températures et celles à basses températures. Ceci indique qu'il y a un risque important que la plupart des données de la littérature pour le système eau pure-CO<sub>2</sub> sous-estiment l'IFT, spécialement aux faibles températures. En ce qui concerne l'effet de la salinité, nos résultats montrent que pour des concentrations supérieures à 30 g/L de NaCl l'augmentation de l'IFT due à la présence de sel est supérieure à la déviation standard, donc son effet n'est pas négligeable. De plus, si les valeurs qu'on trouve dans la littérature pour le CaCl<sub>2</sub> et le MgCl<sub>2</sub> (les deux étant présents dans les réservoir carbonatés) en condition ambiante peuvent être extrapolables aux fortes pressions et pour une gamme importante de températures pour le système saumure-CO<sub>2</sub> (tel qu'on le montre pour le NaCl), l'augmentation due à la présence de ces cations dans l'eau serait presque le double par rapport à celle de NaCl en conditions de stockage. Ceci signifie que, une fois atteint le plateau et pour une concentration en sel de 150 g/L, cette augmentation serait pour le CaCl<sub>2</sub> ou le MgCl<sub>2</sub> de 8 mN/m au lieu de 4 mN/m trouvée pour NaCl. Cette augmentation représenterait 30 % de la valeur d'IFT. Par conséquent, le fait de ne pas prendre en compte cet effet mène aussi à une sous-estimation de l'IFT de même qu'on l'a montré dans le cas de la dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau.

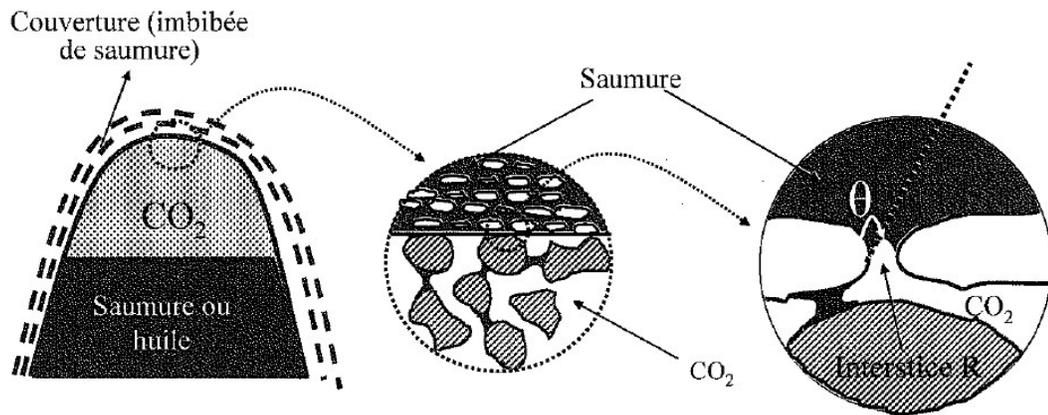
Cette sous-estimation de la tension interfaciale mène à des erreurs dans les modèles qui essaient de prédire l'évolution d'une opération de stockage. D'une part la tension interfaciale a une forte influence sur l'écoulement et d'autre part elle contrôle l'étanchéité capillaire d'une roche couverture:

$$P_c^d = P_{CO_2} - P_{saumure} = \frac{2\gamma \cos \theta}{R^{\max}} \quad (1.24)$$

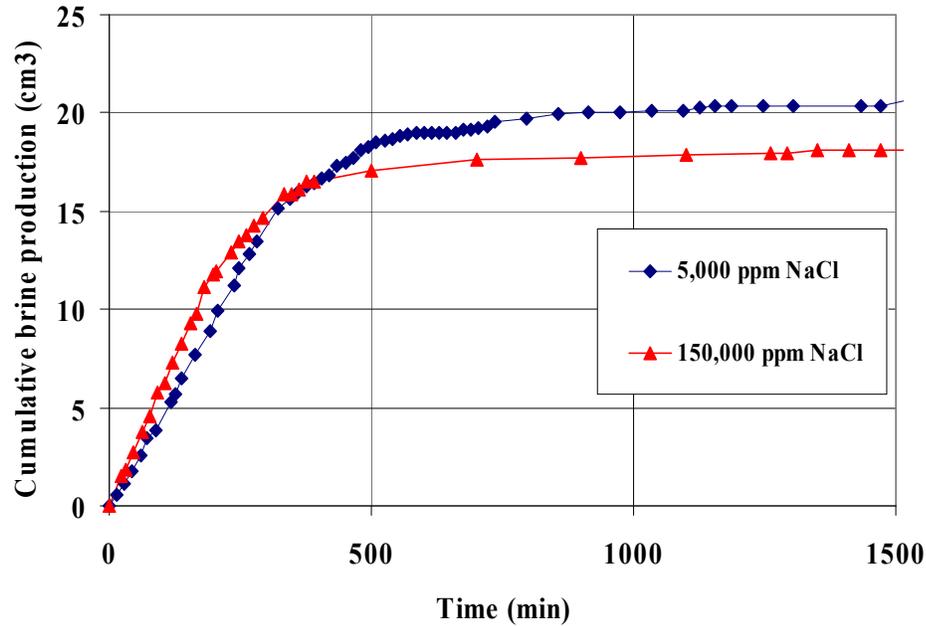
où  $P_c^d$  est la pression capillaire de déplacement dans une roche couverture saturée en saumure, qui caractérise la capacité d'un fluide non mouillant (CO<sub>2</sub>) à s'écouler dans un milieu poreux saturé avec le fluide mouillant (saumure);  $R^{\max}$  est le rayon maximal des seuils de pores interconnectés;  $\gamma$  est la tension interfaciale et  $\theta$  est l'angle de contact.

Si la tension interfaciale est sous-estimée, la pression capillaire de déplacement calculée à partir de l'équation (1.24) est aussi sous-estimée. Cette pression détermine la percée du CO<sub>2</sub> dans la roche couverture (Egermann *et al.*, 2006a) et la hauteur maximale de la colonne de CO<sub>2</sub> stockée (voir Figure 33). Dans le cas du stockage du CO<sub>2</sub> dans un aquifère salin profond, l'IFT a une influence sur la distribution des fluides dans le milieu poreux et est prise en compte par la plupart des outils de simulation de réservoir comme un paramètre clé

pour estimer le déplacement de l'eau (ou de la saumure) à partir d'une injection de CO<sub>2</sub>. Pour une hauteur de colonne de CO<sub>2</sub> stockée donnée, la sous-estimation de l'IFT mène à une surestimation de l'efficacité de déplacement d'une injection du CO<sub>2</sub> dans un aquifère. Ceci augmente la quantité de saumure déplacée; ce qui peut nous induire une erreur dans l'espace disponible pour le stockage de CO<sub>2</sub>. La Figure 34 montre le cumulé de production de saumure due à l'injection de CO<sub>2</sub> dans une roche carbonatée pour deux concentrations différentes en sel (Egermann *et al.*, 2006b et chapitre trois)). Ces expériences ont été faites à la même pression et à la même température soient 100 bar et 80 °C, et deux salinités différentes: 5 g/L et 150 g/L. Cette figure montre que quand la production atteint une valeur constante, la production d'eau est 13% plus forte pour la salinité la plus faible donc le volume du réservoir disponible pour le stockage de CO<sub>2</sub> est 13 % plus important. Cette différence se produit grâce à la tension interfaciale. Il est possible d'effectuer un calage historique des expériences satisfaisant pour un jeu de courbes Pc et de kr unique si on prend en compte les bonnes valeurs d'IFT pour la correction des courbes de Pc (courbes mercure-air à l'origine).



**Figure 33 : Réservoir et couverture, de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique (Chiquet, 2007).**



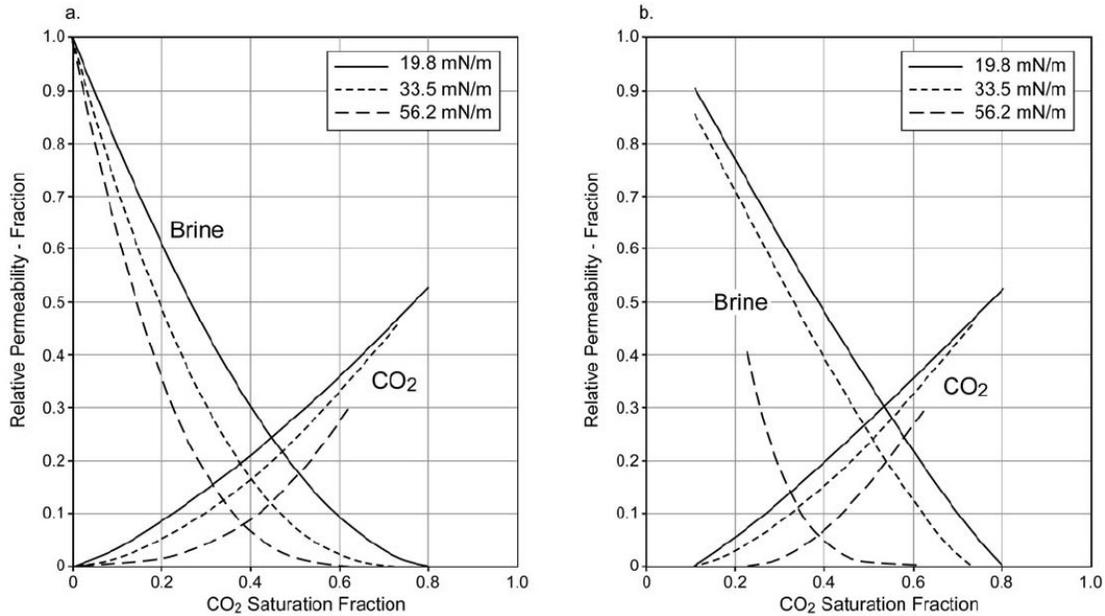
**Figure 34 : Injection de CO<sub>2</sub> dans un échantillon de roche carbonatée pour deux concentrations en sel différentes. 100 bar et 80°C (Egermann *et al.* 2006).**

A partir des tests de déplacement en drainage et en imbibition avec un échantillon de grès consolidé (injection de CO<sub>2</sub> dans des échantillons saturés en saumure et vice versa), Bennion & Bachu (2006b) ont étudié l'influence de la tension interfaciale sur les courbes de perméabilités relatives (voir Figure 35). Selon ces auteurs, la différence observée Figure 35 est principalement liée à la différence d'IFT avec un effet de la viscosité beaucoup moins importante (qui n'a pas été évalué par les auteurs). Il est impossible de découpler complètement les effets de la viscosité et de l'IFT sur les perméabilités relatives parce que ces deux paramètres dépendent d'une façon similaire des mêmes variables primaires: pression, température et salinité, pourtant les différents résultats de ce travail sont cohérents avec une influence beaucoup plus importante de l'IFT par rapport à celle de la viscosité. Néanmoins, les auteurs ne font pas mention de la possibilité d'une ségrégation gravitaire due à une différence importante entre les masses volumiques du CO<sub>2</sub> lors des différents tests réalisés. Pour une IFT de 56,2 mN/m la densité du CO<sub>2</sub> est de 0,0245 g/cm<sup>3</sup> et pour une IFT de 19,8 mN/m elle est de 0,8235 g/cm<sup>3</sup> donc pour la plus faible valeur mesurée de l'IFT la masse volumique est 34 fois plus forte que celle correspondante à la plus forte IFT. Ceci se traduit par un nombre de Bond (nombre adimensionnel qui exprime le rapport entre les forces gravitaires et les forces de surface, voir équation (1.25) 11 fois plus fort pour la faible densité.

$$Bo = \frac{\rho \cdot g \cdot r^2}{\gamma} \quad (1.25)$$

où  $\rho$  est la masse volumique du CO<sub>2</sub> (si on considère celle de l'eau comme constante),  $g$  est la gravité,  $r$  est le rayon de seuils des pores et  $\gamma$  est la tension interfaciale saumure-CO<sub>2</sub>. Compte tenu du fait que ces expériences ont été faites avec un échantillon en position

horizontale, il peut y avoir un effet de ségrégation gravitaire important; ceci n'est pas pris en compte par Bennion & Bachu (2006b), raison pour laquelle nous pensons qu'il faut prendre avec précaution les conclusions qui concernent l'effet de l'IFT sur les perméabilités relatives.



**Figure 35 : Évolution de la perméabilité relative en fonction de l'IFT pour un échantillon de grès de la formation de Cardium, Canada. a) drainage, et b) imbibition. (Bennion & Bachu, 2006).**

## 1.6 Modélisation de la Tension Interfaciale

Tel que nous l'avons montré dans la section 1.3, l'obtention expérimentale en conditions de réservoir des valeurs de tension interfaciale est très délicate et exige des appareils très spécifiques. Ceci est actuellement une contrainte pour la plupart des sociétés (opérateurs pétroliers, compagnies de hydro(géo)logie, etc.) Ce type d'expérience représente un coût très élevé que beaucoup de ces sociétés ne sont pas en mesure de (ou ne veulent pas) prendre en charge, raison pour laquelle la plupart cherchent des solutions analytiques pour l'estimation de la tension interfaciale. On considère également que la modélisation de cette propriété aide à mieux comprendre son évolution en fonction des conditions thermodynamiques.

### 1.6.1 La corrélation de Hebach et al. (2002)

Hebach *et al.* (2002) proposent une expression empirique, obtenue à partir d'une régression non linéaire (méthode Marquart) de leurs données expérimentales :

$$\gamma = k_0(1 - \exp(k_1\sqrt{\Delta\rho}) + k_2\Delta\rho + k_3\Delta\rho^2 + k_4\Delta\rho^3 + k_5 \exp(k_6(\Delta\rho - 0,9958g^2cm^{-6}))) \quad (1.26)$$

$$\text{pour } 0,0025 \text{ g/cm}^3 < \rho_{\text{CO}_2} < 0,25 \text{ g/cm}^3 : \rho_{\text{corr}} = \rho_{\text{CO}_2} + b_0(304K - T)P^{b_1} \quad (1.27a)$$

$$\text{et, sinon :} \quad \rho_{\text{corr}} = \rho_{\text{CO}_2} \quad (1.27b)$$

où  $\gamma$  est la tension interfaciale,  $\rho_{\text{corr}}$  est la masse volumique  $\rho_{\text{CO}_2}$  corrigée selon l'équation (1.27a), les coefficients  $k_1$  à  $k_6$  sont listés dans le Tableau 4;  $b_0$  et  $b_1$  sont des coefficients de correction pour les très faibles masses volumiques du  $\text{CO}_2$  (voir équation (1.27a)). Dans cette expression, la tension interfaciale dépend uniquement de la différence de masse volumique. Cette expression est la seule, à notre connaissance dans la littérature antérieure à notre étude pour des conditions représentatives du stockage du  $\text{CO}_2$ . Elle présente quelques défauts. Premièrement, elle est basée sur des valeurs d'IFT estimées sans prendre en compte la dissolution de  $\text{CO}_2$  dans la phase aqueuse. Deuxièmement, elle nécessite de nombreux coefficients, 9 paramètres avec deux termes exponentiels inclus. Troisièmement, elle n'est pas satisfaisante sur le plan fondamental : aux fortes pressions et basses températures, où la différence des masses volumiques peut-être égale à zéro, l'IFT calculée avec cette expression est aussi égale à zéro; ce qui n'est pas le cas pour le système saumure- $\text{CO}_2$ .

**Tableau 4: Coefficients de la régression des données. Hebach *et al.* (2002)**

$b_0/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$	0,00022
$b_1$	-1,9085
$k_0/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	27,514
$k_1/\text{cm}^6 \cdot \text{g}^{-2}$	-35,25
$k_2/\text{cm}^{12} \cdot \text{g}^{-4}$	31,916
$k_3/\text{cm}^{18} \cdot \text{g}^{-6}$	-91,016
$k_4/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	103,233
$k_5/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	4,513
$k_6/\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-6}$	351,903

### 1.6.2 La méthode du gradient linéaire

Cette méthode suppose que les masses volumiques varient linéairement à l'interface pour pouvoir calculer la tension interfaciale. Pour cela, il est nécessaire d'estimer les masses volumiques par une équation d'état appropriée et de déterminer, à partir des données de tension interfaciale, les paramètres entre constituants (paramètres d'influence), qui décrivent la contribution à l'énergie de surface d'une variation de concentration à l'interface. Zuo & Stenby (1996 et 1998) ont développé cette méthode avec des résultats très satisfaisants pour différents systèmes de fluides, principalement des mélanges méthane-propane,  $\text{CO}_2$ -n-Butane-n-décane et  $\text{CO}_2$ -n-décane. La seule application, à notre connaissance, de cette méthode au système eau- $\text{CO}_2$  a été faite par Yan *et al.* (2001). Ces auteurs ont obtenu des résultats beaucoup moins satisfaisants que dans le cas du système eau-méthane, avec une surestimation des tensions à basse pression et une sous-estimation à forte pression. Cette méthode est très sensible à l'équation d'état choisie. Elle souffre donc des limitations de cette dernière au voisinage du point critique.

La méthode du gradient linéaire est une méthode dite de "champ moyen", inadaptée à la description de systèmes à proximité d'un point critique, comme c'est souvent le cas en pratique avec le CO<sub>2</sub> mais pas avec le CH<sub>4</sub> ou le N<sub>2</sub>.

### 1.6.3 Le modèle du Parachor

Les méthodes utilisées traditionnellement dans l'industrie pétrolière pour l'estimation de l'IFT sont des corrélations empiriques connues comme le modèle du Parachor, qui est très utilisé à cause de sa simplicité. Cependant, il a été montré (Cornelisee, 1993) que la méthode du gradient linéaire était plus efficace que celle du Parachor pour des conditions éloignées du point critique, ce qui constitue une forte limitation de cette méthode (gradient linéaire) dans le stockage géologique du CO<sub>2</sub>. La méthode du Parachor se base sur des observations expérimentales, Macleod (1923) avait reconnu la relation suivante entre la tension superficielle et la masse volumique pour une substance pure:

$$\frac{\gamma}{(\rho_l - \rho_v)^4} = C \quad (1.28)$$

où  $\gamma$  est la tension superficielle,  $\rho_l$  et  $\rho_v$  la masse volumique de la phase liquide et celle de la phase vapeur respectivement et  $C$  est une constante qui est liée à la composition chimique de la substance. La puissance 4 est basée sur la forme de l'équation de van der Waals qui montre que l'attraction entre les molécules chute à la puissance 4 de la distance entre elles (masse volumique). Macleod définit un paramètre selon la relation suivante :

$$P = \frac{M}{(\rho_l - \rho_v)} \cdot \gamma^{1/4} \quad (1.29)$$

où  $M$  est la masse moléculaire et  $P$  un paramètre appelé Parachor, considéré comme une mesure du volume moléculaire et de la structure chimique.

Postérieurement Katz *et al.* (1943) ont introduit une expression analogue pour des systèmes avec plusieurs composants qui est essentiellement une combinaison linéaire des équations pour des substances pures (équation (1.29)) :

$$\gamma = \left[ \sum_{i=1}^n P_i \left( x_i \frac{\rho_l}{M_l} - y_i \frac{\rho_v}{M_v} \right) \right]^4 \quad (1.30)$$

où  $x_i$  et  $y_i$  sont les fractions molaires du composant  $i$  dans la phase liquide et la phase vapeur respectivement. La valeur de l'exposant peut-être prise égale à 3,88 basée sur des considérations de physique moderne et des données expérimentales (Schechter & Guo, 1998). L'équation (1.30) est couramment utilisée pour différents systèmes de fluides, pourtant elle n'est pas représentative en présence d'eau à cause des effets de la polarité de l'eau. Par conséquent, cette équation ne peut pas être utilisée pour le système eau-CO<sub>2</sub>.

#### 1.6.4 La corrélation de Firoozabadi & Ramey (1988)

Firoozabadi & Ramey (1998) ont proposé une corrélation pour des systèmes eau-hydrocarbure qui se base sur le modèle du Parachor en utilisant aussi la température réduite de l'hydrocarbure. Dans cette corrélation l'axe des ordonnées est représenté par :

$$\frac{\gamma^{1/4}}{\Delta\rho} \cdot Tr^{0,3125} \quad (1.31)$$

et l'axe des abscisses est représenté par la différence de masse volumique,  $\Delta\rho$ , tel qu'on le montre dans la Figure 36. Dans le développement de cette corrélation l'effet du gaz dissous dans l'eau n'est pas pris en compte. Cette corrélation suppose une certaine similarité entre l'IFT eau-hydrocarbure et la tension superficielle (substance pure) de l'hydrocarbure aux mêmes conditions thermodynamiques. Bien que cette corrélation produise une bonne prédiction pour la plupart des mélanges eau-hydrocarbure, il en va autrement pour les systèmes eau-n-propane, eau-éthylène et eau-CO<sub>2</sub>. Pour cette raison, Argaud (1992) propose l'utilisation d'un facteur de correction de la quantité exprimé par l'équation (1.31) à partir du ratio entre le nombre de Parachor et la masse molaire de l'hydrocarbure et un exposant  $\alpha$  de la façon suivante:

$$\frac{\gamma^{1/4} \cdot Tr^{0,3125}}{\Delta\rho \cdot \left(\frac{P}{M}\right)^\alpha} \quad (1.32)$$

L'idée de cette correction est d'utiliser le Parachor de l'hydrocarbure comme un moyen pour avoir une information complémentaire à partir de la structure chimique de l'hydrocarbure. Avec cette correction Argaud (1992) arrive à faire une meilleure prédiction des données de la littérature, mais pas pour le système eau-CO<sub>2</sub>.

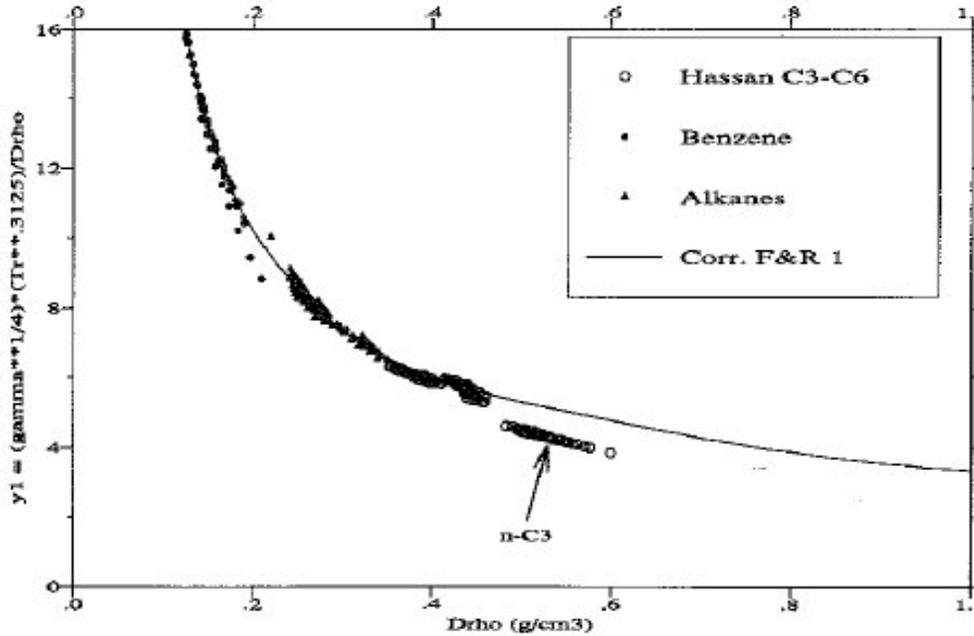


Figure 36 : Corrélation de Firoozabadi & Ramey (1998) pour différents systèmes de fluides (Argaud, 1992).

#### 1.6.5 La corrélation de Chalbaud et al. (2006)

Les valeurs expérimentales présentées dans la section 1.4 montrent qu'il y a une relation très forte entre l'IFT et la différence de masse volumique,  $\Delta\rho$  (voir Figure 37). Les masses volumiques dépendent des changements de pression, de température et de salinité, pourtant on voit sur cette figure que pour une même  $\Delta\rho$  saumure- $\text{CO}_2$  on peut avoir plusieurs valeurs d'IFT. Par conséquent, on ne peut pas prédire l'IFT uniquement avec ce paramètre. Dans la même figure on observe que l'existence d'un plateau est fortement liée à  $\Delta\rho$ . Pour des valeurs inférieures à  $0,6 \text{ g/cm}^3$  le seul paramètre qui fait varier l'IFT est la salinité. Il nous semble donc que pour modéliser l'IFT il est nécessaire de séparer sa dépendance sur  $\Delta\rho$  en deux régimes distincts (voir Figure 37). Un premier régime (fortes  $\Delta\rho$ ) pour lequel on peut corréler l'IFT avec une équation analogue au modèle du Parachor. Une deuxième régime (faibles  $\Delta\rho$ ) qui correspond au plateau d'IFT, qui doit être corrélé avec la valeur de l'IFT eau pure- $\text{CO}_2$  une fois le plateau atteint,  $\gamma_{w\text{plateau}}$ , plus une relation linéaire pour caler l'augmentation due à la présence du sel dans l'eau. Alors, l'IFT peut-être calculée avec la corrélation suivante:

$$\gamma_{b,\text{CO}_2} = \gamma_{w\text{plateau}} + \lambda * x_{\text{NaCl}} + \left[ \frac{P}{M} (\Delta\rho) \right]^\eta * T_r^\beta \quad (1.33)$$

où  $\gamma_{b,\text{CO}_2}$  est la tension interfaciale saumure- $\text{CO}_2$ ,  $x_{\text{NaCl}}$  est la concentration molaire en NaCl, P et M sont le Parachor et la masse molaire du  $\text{CO}_2$  respectivement et  $T_r$  est la température réduite du  $\text{CO}_2$ . Les coefficients  $\lambda$ ,  $\eta$  et  $\beta$  sont obtenus par une régression linéaire de moindres carrés. Le coefficient  $\alpha$  proposé par Argaud (1992) n'a pas été retenu

parce qu'il n'apporte pas une amélioration dans la qualité de notre corrélation. Les tableaux 5 et 6 présentent les valeurs des paramètres et coefficients utilisés dans l'équation (1.33).

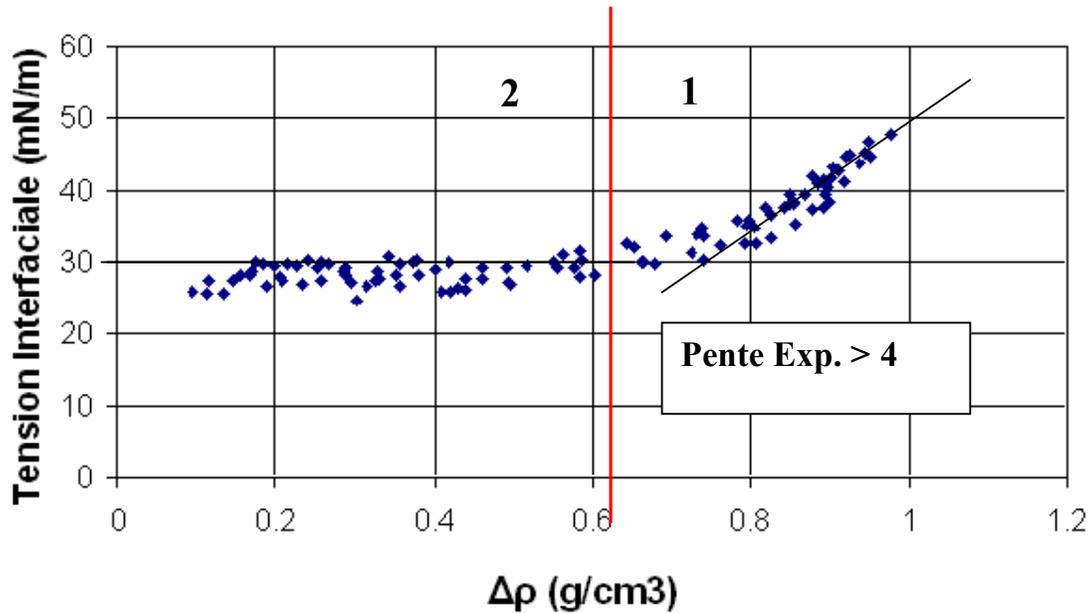


Figure 37 : Variation de l'IFT saumure-CO<sub>2</sub> avec la différence de masse volumique.

Tableau 5 : Valeurs constantes utilisées dans l'équation (1.33)

P	82
M (g/mol)	44,01
$\gamma_{Wplateau}$ (mN/m)	26

Tableau 6 : Coefficients de la régression. Équation (1.33)

$\lambda$	1,2550
$\eta$	4,7180
$\beta$	1,0243

L'utilisation d'un coefficient  $\eta$  supérieur à 4 (ou à 3,88 selon Schechter & Guo, 1993) peut-être considérée comme arbitraire, cependant pour plusieurs systèmes de fluides cet exposant dévie vers des valeurs supérieures à 4 (Schechter & Guo, 1993). Ce comportement est attribué aux espèces qui s'adsorbent très vite à l'interface. Dans ce cas l'IFT peut diminuer rapidement sans que cela se traduise par une variation des masses volumiques importante (Schechter & Guo, 1993). En ce qui concerne le coefficient  $\beta$ , facteur de correction, il rend compte de l'augmentation de l'IFT aux faibles pressions et fortes températures due à la présence de sel. Ce paramètre, dont l'influence globale reste

faible, permet un meilleur calage avec nos valeurs expérimentales. Le coefficient  $\lambda$  quand à lui correspond à la relation linéaire (Figures 31 et 32) qui existe entre l'augmentation de l'IFT et la concentration molaire en NaCl. La présence du Parachor dans notre corrélation est une prise en compte de la structure chimique du CO<sub>2</sub>.

La Figure 38 montre les résultats calculés avec l'équation (1.33) et les valeurs obtenues expérimentalement. Cette corrélation permet de prédire la tension interfaciale saumure-CO<sub>2</sub> avec seulement trois coefficients et une déviation moyenne par rapport à nos résultats expérimentaux de 2,5 % et une déviation inférieure à 6% pour plus de 96% de nos résultats (voir Figure 39). L'annexe B présente dans un tableau les valeurs expérimentales et les valeurs calculées avec cette corrélation.

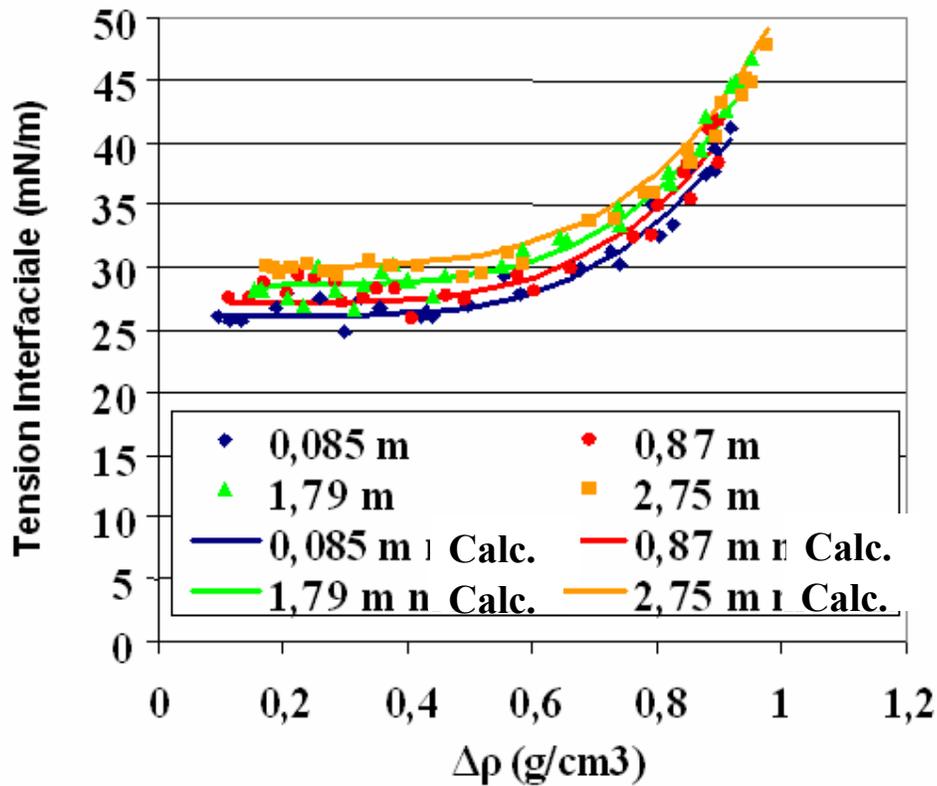


Figure 38 : Valeurs expérimentales vs. valeurs calculées par l'équation (1.33).

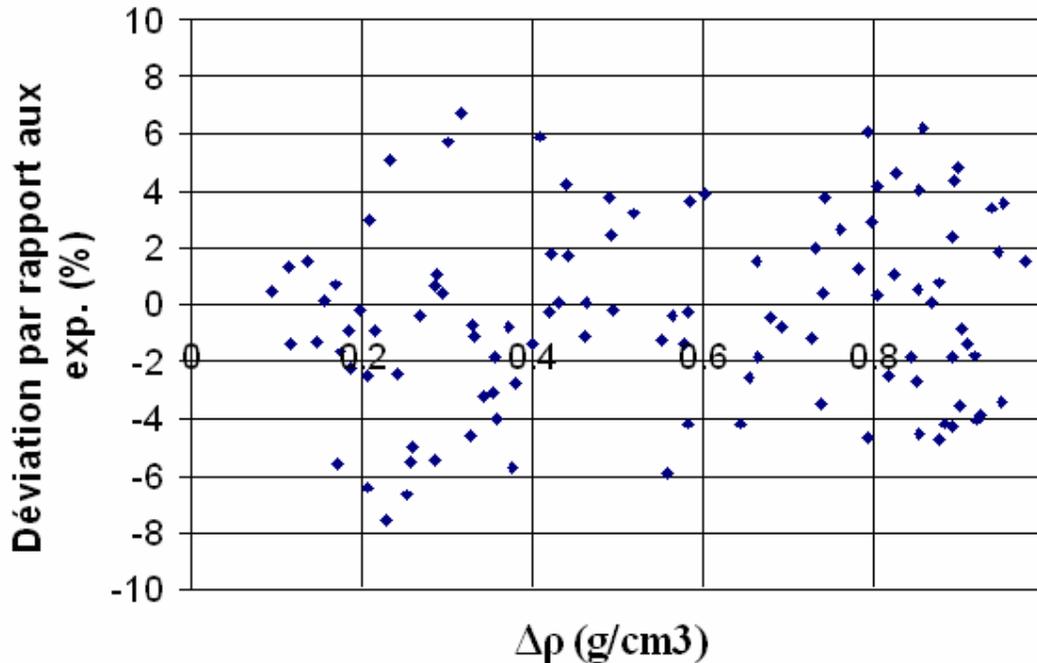


Figure 39 : Déviation des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales.

## 1.7 Conclusions

Ce chapitre a présenté un jeu complet de données expérimentales de tension interfaciale saumure-CO<sub>2</sub> pour des conditions de pression, température et salinité qui sont considérées comme représentatives de celles d'une opération de stockage géologique du CO<sub>2</sub> en aquifère salin. Une corrélation qui permet d'estimer l'IFT dans ces conditions a été proposée. Cette corrélation présente une très faible déviation par rapport aux données expérimentales. Le principal objectif de cette étude systématique était de permettre aux ingénieurs réservoir d'estimer la tension interfaciale et d'évaluer l'évolution de cette propriété avec les conditions thermodynamiques: pression, température et salinité. De cette étude nous tirons les conclusions suivantes :

1. Dans la détermination de l'IFT eau-CO<sub>2</sub> ou saumure-CO<sub>2</sub> il est nécessaire de définir un intervalle de temps qui permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique et par conséquent d'obtenir des valeurs d'IFT fiables.
2. La valeur de l'IFT obtenue par la méthode de la goutte pendante est très sensible aux valeurs des masses volumiques. Il est donc important que ces valeurs soient fiables et qu'elles prennent en compte la dissolution du CO<sub>2</sub> et la présence du sel dans l'eau.
3. L'IFT décroît très fortement avec l'augmentation de la pression du réservoir. L'effet de la température du réservoir est plus faible; l'IFT augmente avec la température. Ce comportement a été observé jusqu'au moment où l'IFT atteint le plateau qui semble être très fortement lié à la différence de masse volumique

entre les deux phases. Une fois le plateau atteint, l'IFT ne dépend ni de la pression ni de la température.

4. Les observations des travaux précédents sur l'effet de la salinité sur l'IFT faits pour d'autres systèmes de fluides et des conditions thermodynamiques différentes sont analogues à celles faites dans notre étude. L'IFT augmente linéairement avec la concentration molale en sel. Cette augmentation n'est pas négligeable pour des concentrations en sel supérieures à 30 g/L. La valeur de cette augmentation est dépendante de la température jusqu'au moment où on atteint le plateau; par la suite elle ne dépend que de la concentration en sel.
5. Des données expérimentales supplémentaires sont nécessaires pour évaluer l'augmentation de l'IFT due à la présence des cations  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$  ordinairement présents dans les réservoirs carbonatés. Selon les données existantes pour d'autres systèmes de fluides en conditions ambiantes, cette augmentation devrait être considérablement plus importante que celle observée dans le cas du  $\text{NaCl}$ .
6. Le fait de ne pas prendre en compte l'influence du  $\text{CO}_2$  dissous pour le calcul de la masse volumique de l'eau et l'effet de la salinité mène à une sous-estimation de l'IFT. Ceci a pour conséquence une sous-estimation de la pression capillaire de déplacement (étanchéité de la roche couverture) d'un site potentiel pour le stockage et donc une surestimation de l'efficacité de déplacement d'eau pour une opération d'injection de  $\text{CO}_2$  dans le cas d'un aquifère salin profond. Les effets de ces deux facteurs sur la capacité de stockage d'un site sont opposés. Le premier sous-estime le volume à stocker et le dernier le surestime.
7. Il est possible d'estimer l'IFT avec une corrélation du même type que le modèle du Parachor. La corrélation développée dans cette étude prend en compte les conditions thermodynamiques, la présence du sel et la structure chimique du  $\text{CO}_2$  à travers le Parachor.
8. En prenant en compte une déviation standard maximale de nos résultats de 3,5% et une déviation de notre corrélation par rapport à ces derniers de 2,5%, on considère que cette corrélation est fiable pour la prédiction de l'IFT dans les conditions d'une opération de stockage de  $\text{CO}_2$  classique. Les résultats de Chiquet *et al.* (2006) montrent l'applicabilité de notre corrélation pour des pressions qui vont jusqu'à 450 bar et pour la gamme des températures étudiée.

## **2 Utilisation des Micromodèles à Mouillabilité Contrôlée pour une Étude Qualitative de la Distribution des Fluides (Eau/CO<sub>2</sub>) en Milieu Poreux**



*Dans ce deuxième chapitre, on présente une étude qualitative de la distribution des phases et du comportement des interfaces pour différentes conditions de mouillabilité et différents états thermodynamiques du CO<sub>2</sub> : liquide, gaz et supercritique. Pour cela on a utilisé des micromodèles en verre et un système de fluides eau-CO<sub>2</sub>. Dans la littérature, il existe peu d'études qui évaluent ces paramètres pour des différentes mouillabilités. En ce qui concerne le stockage géologique du CO<sub>2</sub>, il existe principalement deux études sur le comportement des angles de contact avec la pression du réservoir (Chiquet et al. 2005 et Siemons et al. 2006), la première est consacrée au stockage dans des aquifères profonds et la deuxième au stockage dans des couches de charbon. Les deux cas traitent de systèmes qui ont une affinité assez forte pour l'eau. Dans notre étude nous avons étudié qualitativement des systèmes similaires et étendu la recherche aux systèmes moins hydrophiles. Ce dernier point est une extension de nos travaux à des réservoirs de brut ou de gaz, même si notre cible principale est l'étude du stockage dans des aquifères profonds.*

## 2.1 Introduction

On débutera ce chapitre par une présentation rapide de quelques généralités et des principaux résultats de la bibliographie avant de présenter nos expériences. Une étude numérique de l'influence de la mouillabilité sur le stockage de CO<sub>2</sub> est présentée à la fin de ce chapitre.

### 2.1.1 Énergie de cohésion

C'est l'énergie qu'il faut fournir pour séparer en deux une colonne de liquide de surface unité,  $A$ . Elle correspond au travail à fournir pour vaincre les forces d'attraction intermoléculaires.

$$W_c = 2 \cdot \gamma \cdot A \quad (2.1)$$

### 2.1.2 Étalement sur un substrat fluide

Un fluide s'étale sur un autre quand son travail de cohésion  $W_c$  est inférieur au travail d'adhésion  $W_{12}$  des deux fluides. Le travail d'adhésion est défini comme le travail que l'on récupère lorsqu'on met en contact une unité d'aire de surface du fluide 1 (créée à partir de travail  $\gamma_1$ ) avec une unité d'aire de surface 2 (créée à partir du travail  $\gamma_2$ ). Le bilan est donné par l'équation de Dupré :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_{12} \quad (2.2)$$

où  $\gamma_{12}$  est la tension interfaciale entre les fluides 1 et 2

- $\gamma_{12} < 0$ , les deux fluides sont miscibles, l'énergie libre de surface est négative,
- $\gamma_{12} > 0$ , les deux fluides sont immiscibles, l'interface prend une forme qui tend à minimiser son aire de surface.

Par conséquent le coefficient d'étalement est défini par :

$$s = W_{12} - Wc \quad (2.3)$$

En substituant les équations (2.1) et (2.2) dans l'équation (2.3) on obtient :

$$s = \gamma_1 - \gamma_{12} - \gamma_2 > 0, \text{ étalement du fluide 2 sur le fluide 1} \quad (2.4)$$

ou

$$s = \gamma_2 - \gamma_{12} - \gamma_1 > 0, \text{ étalement du fluide 1 sur le fluide 2} \quad (2.5)$$

Le fluide de tension superficielle la plus faible s'étale sur le fluide de tension superficielle la plus forte. Par exemple, l'huile peut s'étaler sur l'eau, mais l'eau ne s'étale jamais sur l'huile et ne forme jamais de film sur l'huile. Pour mieux illustrer les différents cas d'étalement la Figure 40 présente un système de trois fluides où le fluide 3 est celui qui a la mouillabilité la plus forte avec le solide (pour mieux comprendre l'étalement de l'huile sur l'eau voir Figure 40a, le fluide 2 s'étale sur le fluide 3). On a choisit d'utiliser pour notre explication un système de 3 fluides parce qu'une partie de notre recherche va être dirigée sur des réservoirs de brut où une récupération secondaire par injection d'eau a eu lieu.

Kalaydjian *et al.* (1995) ont montré à partir d'expériences d'injection de gaz en condition secondaire (eau non mobile) que pour un  $s > 0$  (cas d'étalement) de l'huile sur l'eau, la saturation résiduelle de l'huile était plus faible par rapport au cas  $s < 0$  rendant la récupération d'huile plus importante. Vizika et Lombard (1996) ont montré à partir d'expériences de drainage gravitaire en condition triphasique que le coefficient d'étalement de l'huile sur l'eau était le paramètre clé pour l'efficacité de récupération, la cinétique de la récupération et la distribution des fluides dans le réservoir. Une valeur de  $s$  positive garantit la continuité hydraulique des films d'huile pour des milieux mouillables à l'eau ou de mouillabilité mixte (voir section 3.6.3) et donc une récupération d'huile plus forte. Jaffrennou-Laroche (1998) a déterminé que les coefficients d'étalement de l'huile sur l'eau ne sont pas toujours suffisants pour prédire la stabilité des films d'huile. Les films fins sont également sensibles aux forces intermoléculaires à longue portée : forces de van der Waals, forces iono-électrostatique. La contribution de chacune des forces est exprimée en terme de pression de disjonction.

#### Cas de non étalement : $s < 0$

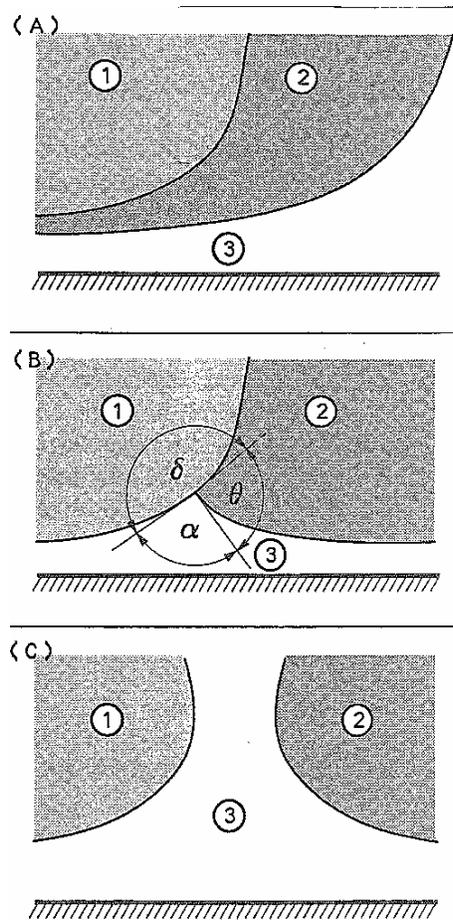
Dans ce cas on dit que chaque fluide a plus d'affinité pour lui-même que pour l'autre fluide parce que les forces de cohésion de chaque fluide sont plus importantes que celles d'adhésion sur l'autre fluide (voir Figure 40b).

$\gamma_1 < \gamma_2$ , le liquide 2 forme une lentille à la surface du liquide 1

$\gamma_2 < \gamma_1$ , le liquide 1 forme une lentille à la surface du liquide 2

On dit que les interfaces s'interceptent le long d'une ligne qu'on appelle ligne triple ou ligne de contact. Néanmoins, si l'équation (2.6) n'est pas respectée cette ligne triple ne pourra pas exister et on aura une configuration comme celle présentée dans la Figure 40c.

$$\frac{\gamma_{13}}{|\gamma_{12} - \gamma_{23}|} > 1 \quad (2.6)$$



**Figure 40 : Interfaces d'un système triphasique pour des conditions de mouillabilité franche au solide (Øren & Pinczewski, 1995).**

### 2.1.3 Étalement sur un substrat solide (Mouillage).

On dira qu'un solide est mouillé par un fluide lorsque l'énergie d'adhésion du fluide sur le solide est supérieure ou égale à l'énergie de cohésion du fluide :

$$W_{SL} \geq W_{CL} \quad (2.7)$$

Par analogie au système fluide – fluide, on peut définir le coefficient d'étalement comme la différence entre l'énergie d'adhésion du fluide sur le solide  $W_{SL}$  et l'énergie de cohésion du fluide  $W_{CL}$ , on obtient :

$$s = W_{SL} - W_{CL} = \gamma_S - \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (2.8)$$

Il est théoriquement possible de parler d'une tension superficielle ou interfaciale d'un solide mais malheureusement cette valeur est impossible à mesurer d'une façon directe sauf

au voisinage du point de fusion, parce que les molécules d'un solide ne sont pas mobiles. La détermination de l'angle de contact entre les fluides et le solide permet d'évaluer l'interface d'un solide avec un ou plusieurs fluides (Figures 41 et 42).

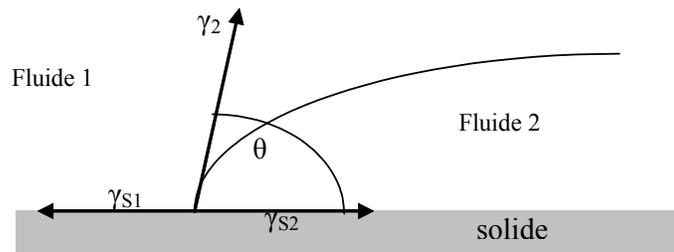
L'angle de contact dépend de la nature du solide et des fluides. La détermination de l'angle de contact est la méthode la plus utilisée pour caractériser la mouillabilité d'un solide en présence de différents fluides. Sa valeur est comprise entre 0 et 180 °.

Par substitution de la relation de Dupré (voir équation (2.2)), on peut définir un coefficient d'étalement de la manière suivante :

$$s = \gamma_2(\cos \theta - 1) \quad (2.9)$$

où l'indice 2 indique le fluide qui se dépose sur le solide (voir Figure 41)

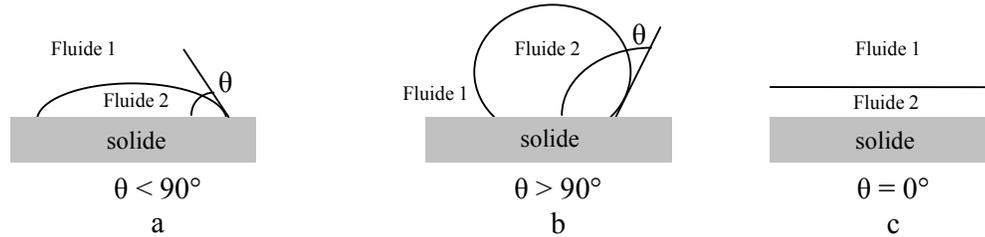
Cette équation n'est valable que pour  $\theta > 0$ , il y a donc deux cas possibles



**Figure 41 : Angle de contact d'un fluide déposé sur un solide.**

$s < 0$  : Cas de non étalement : le fluide 2 reste sous forme de goutte. La ligne triple est stable (Figure 42b). Dans ce cas il y a deux situations différentes selon la valeur de l'angle de contact du fluide 2. Par exemple, il faudrait séparer les cas où  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  de celui où  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  (Figures 42a et 42b). Dans les deux cas on peut parler d'un mouillage partiel, mais pour caractériser la mouillabilité d'une roche face aux fluides de réservoir on utilise ce type de critère. On peut parler d'un milieu préférentiellement mouillable au fluide 2 pour  $\theta < 90^\circ$  et d'un milieu préférentiellement mouillable au fluide 1 si  $\theta > 90^\circ$ . De la même façon, on peut aussi parler d'une mouillabilité intermédiaire pour  $45^\circ < \theta < 135^\circ$  et dans ce cas on considère que le milieu est mouillable au fluide 2 si  $\theta < 90^\circ$  et d'un milieu mouillable au fluide 1 si  $\theta > 135^\circ$ .

$s = 0$  : Cas d'étalement total : dans ce cas l'angle de contact est nul. Le fluide 1 est séparé de la surface du solide par un film du fluide 2 (Figure 42c).



**Figure 42 : a) cas de non étalement, mouillage partiel  $\theta < 90^\circ$ , b) cas de non étalement, mouillage partiel  $\theta > 90^\circ$  et c) cas d'étalement, mouillage total.**

#### 2.1.4 La mouillabilité en milieux poreux

En milieu poreux le fluide le plus mouillant tend à occuper les pores les plus petits, tandis que le fluide le moins mouillant tend à occuper les pores les plus grands à cause des propriétés capillaires. La mouillabilité contrôle la distribution des phases dans le milieu poreux et elle joue donc aussi un rôle déterminant pour les écoulements qui ont lieu dans un réservoir.

Historiquement, tous les réservoirs pétroliers étaient supposés mouillables à l'eau du fait de la constitution de ces réservoirs dans des environnements aqueux où ultérieurement l'huile avait migré. A partir de 1972 cependant, de nombreux auteurs ont commencé à évaluer la mouillabilité de différents réservoirs (Treiber *et al.*, 1972 ; Morrow, 1976). En particulier Cuiec (1984) a utilisé un test basé sur des expériences de déplacements spontanés d'huile par l'eau et d'eau par l'huile pour évaluer la mouillabilité de 21 échantillons. Dans le cas de gisements gréseux, la plupart des gisements se trouvent du côté de la mouillabilité à l'eau. Inversement, dans le cas des gisements carbonatés, la plupart se trouvent du côté de la mouillabilité à l'huile. Actuellement, il est largement admis que les réservoirs peuvent être aussi mouillables à l'huile et même de mouillabilité mixte. La roche réservoir peut changer sa mouillabilité (originellement à l'eau) du fait de l'adsorption de composants polaires ou/et grâce au dépôt de matière organique originellement présente dans le brut. Certains de ces composés sont suffisamment solubles dans l'eau pour passer à travers la phase aqueuse jusqu'à atteindre la roche.

La mouillabilité d'un milieu poreux est classée en deux catégories :

- Mouillabilité Homogène (ou uniforme) : la surface entière du milieu a la même affinité pour l'eau ou pour l'huile. Il existe trois classes de mouillabilité homogène
  - Mouillabilité franche à l'eau (WW) : l'angle de contact est proche de  $0^\circ$  (Figure 42c)
  - Mouillabilité franche à l'huile (OW) : l'angle de contact est proche de  $180^\circ$  (Figure 42b)
  - Mouillabilité Intermédiaire (IW) : le milieu poreux ne possède une affinité forte ni avec l'eau ni avec l'huile. Les critères de sélection des angles de contact (d'avancement) pour définir une mouillabilité comme intermédiaire sont très différents suivant les auteurs. Ils se situent entre  $45^\circ$  et  $135^\circ$  pour

Craig (1993), entre 75° et 105° pour Treiber (1972) ou entre 62° et 133° pour Morrow (1976).

- Mouillabilité Hétérogène : on distingue deux types possibles:
  - Mouillabilité Mixte (Salathiel, 1973): des surfaces mouillables à l'eau et des surfaces mouillables à l'huile distinctes coexistent séparément et s'étendent dans l'ensemble du milieu poreux,
  - Mouillabilité Dalmatienne (Cuiec, 1986) ou fractionnaire (Brown & Fatt, 1956): des surfaces WW continues incluant des régions discontinues des surfaces OW, ou vice et versa.

Pour expliquer l'existence d'un milieu de mouillabilité hétérogène, on suppose généralement qu'avant la migration du pétrole, la roche-réservoir avait un caractère hydrophile (Cuiec, 1986). Au cours de la migration, l'huile a expulsé l'eau, en commençant par celle contenue dans les plus gros pores. Après la migration, et selon le type d'huile brute mise en place, certains composants polaires de l'huile ont pu traverser le film d'eau et se fixer sur certaines parties de la surface solide en s'orientant de manière ordonnée, le groupe polaire dirigé vers la surface solide. Ces parties de la surface présentent alors aux fluides présents dans les pores un film de groupes organiques qui leur donne un caractère hydrophobe. Selon l'importance de la surface solide ainsi modifiée, la mouillabilité de la roche devient plus ou moins préférentielle à l'huile de façon homogène (à condition que l'huile ait pénétré dans tous les pores ou que les produits polaires aient pu diffuser dans toute la phase aqueuse) ou hétérogène, des pores de surfaces restant hydrophiles, d'autres devenant oléophiles.

L'adhésion d'une huile brute sur la surface solide du milieu poreux est reliée à la stabilité de la couche aqueuse sur la surface minérale qui dépend à son tour de la charge de surface du minéral exposé, ainsi que de la composition de l'huile et de la saumure (qui influencent les interfaces solide/saumure et huile/saumure). En général l'adhésion des huiles brutes sur la roche dépend du pH de la saumure, et de façon secondaire des cations monovalents en solution (Buckley & Morrow, 1992).

### 2.1.5 *Altération de la mouillabilité d'une surface*

La mouillabilité à l'eau semble être directement reliée à la teneur en carbone organique de la surface solide (Quet *et al.*, 1992), c'est-à-dire, qu'en augmentant la teneur en carbone organique on pourrait changer la mouillabilité d'un milieu WW. La silanisation est un traitement chimique qui consiste à greffer des chaînes hydrocarbonées sur la surface, par substitution des atomes d'hydrogène des groupements silanols Si-OH hydrophiles par des groupements organosilyls hydrophobes. La silanisation peut être effectuée avec des silanes mono-, di- ou trifonctionnels (Araujo *et al.*, 1995). Cette technique nous permet d'augmenter la teneur en carbone organique (liaisons C-H) et par conséquent de changer la mouillabilité d'une surface solide. Ce traitement peut être utilisé que si le substrat a un fort contenu en silice; ce qui est le cas des micromodèles en verre utilisés dans notre étude et également dans les grès.

La silanisation permet de changer la mouillabilité des plaques de verre d'une mouillabilité WW à une mouillabilité OW ou hétérogène. Parmi tous les échantillons étudiés par Araujo (1995), le silane octadecyl trichlorosilane (OTS) déposé sur une plaque en verre fournit la

teneur en C-H la plus forte (85,05%) et présente une mouillabilité à l'huile. Par conséquent on considère que le traitement par silane peut conduire à une mouillabilité homogène à l'huile.

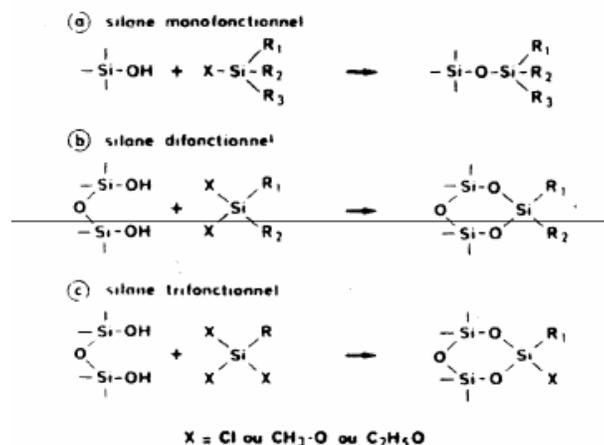


Figure 43 : Réactions de Silanisation (Rosset 1982).

Il est également possible de procéder au changement de mouillabilité en utilisant du brut. Ce type de traitement permet de traiter des surfaces différentes de la silice et est donc couramment utilisé pour faire des changements de mouillabilité des roches carbonatées. Dans le cas de la silice ce traitement peut aussi être utilisé et il permet d'obtenir des mouillabilités plutôt intermédiaires au contraire de la silanisation qui a comme résultat une mouillabilité franche à l'huile.

Le changement de mouillabilité en utilisant un brut est dû à l'adsorption des composants polaires sur la surface. Parmi ces molécules on trouve les asphaltènes, auxquelles est souvent attribuée l'altération de la mouillabilité (Buckley *et al.*, 1997). Jusqu'à la fin des années 90, la plupart des études sur la mouillabilité des réservoirs ont porté sur l'adsorption des asphaltènes se faisaient sur des substrats secs (Clementz (1976 et 1982), Collins & Melrose (1983), Crocker & Marchin (1986), Dubey & Waxman (1991) et Gonzalez et Travailoni-Louvisse (1993)). Actuellement, la plupart des traitements qui se font sur des roches réservoir pour altérer la mouillabilité se font à la saturation en eau initiale du réservoir ( $S_{wi}$ ) de façon à être le plus représentatif des conditions du réservoir. Ceci mène à un système beaucoup plus complexe parce qu'on passe d'une considération des interactions brut-substrat (substrat sec) à la considération des interactions eau-substrat, brut-substrat et eau-brut; ce qui rend plus difficile la prédiction de l'efficacité et l'évolution de ce type de traitement. Pour une roche ou pour n'importe quel substrat ce traitement consiste soit à vieillir (quelques semaines) l'échantillon ou le substrat entièrement saturé avec un brut d'un fort contenu en asphaltènes ou à saturer la roche ou le substrat avec du brut et injecter ensuite un alcane de basse masse molaire, ce qui facilite la précipitation des asphaltènes vers la surface. Ce dernier traitement présente le risque de boucher ou de colmater l'échantillon.

## 2.2 Bibliographie

### 2.2.1 Historique et construction des micromodèles

Les micromodèles sont des réseaux transparents de pores et de constriction qui simulent les complexités du milieu poreux. Les premiers résultats, qui concernaient des observations microscopiques des déplacements dans des réseaux gravés ont été présentés par Mattax & Kyte (1961). Cette méthode a été améliorée significativement grâce à la technique de photogravure (Davis & Jones, 1968). Bonnet et Lenormand (1977), ont développé une technique pour faire des micromodèles moulés en résine en contrôlant soigneusement la géométrie du réseau de pores. Ces deux techniques sont actuellement les plus utilisées pour la réalisation des micromodèles présentés dans la littérature jusqu'à aujourd'hui. Néanmoins, on trouve dans la littérature quelques exemples de réseaux gravés sur des plaques de silicium. Cette technique a été développée à l'Université de Stanford par Hornbrook (1991). L'intérêt de cette technique se base sur la possibilité d'améliorer la gravure des réseaux, surtout pour des cas où la représentation des hétérogénéités, de la géométrie, de la connectivité et de la rugosité du milieu poreux est très importante. Elle consiste à graver une plaque de silicium en utilisant un masque obtenu à partir d'une photographie haute qualité de lames minces du milieu poreux étudié : la plaque de silicium est revêtue d'un matériel photo sensible. Le côté de la plaque qui est revêtu est mis en contact avec le masque. On fait passer de la lumière ultraviolette à travers le masque. Le matériel photo sensible est détruit par la lumière ultraviolette. Le résultat est le transfert exact du réseau de pores et de constriction du masque sur la plaque de silicium. Une recherche bibliographique détaillée sur les paramètres les plus importants de la modélisation de l'écoulement multiphasique avec des micromodèles a été faite par Buckley (1991).

### 2.2.2 Mouillabilité et distribution des fluides dans le milieu poreux

Généralement la mouillabilité du milieu poreux et les coefficients d'étalement entre les fluides de gisement sont les deux paramètres les plus utilisés pour décrire les différents types d'écoulements triphasiques. Øren & Pinczewski (1995), font une très bonne synthèse des différents cas possibles à partir d'expériences en micromodèles bidimensionnels pour des mouillabilités franches (Øren *et al.*, 1990-1994). Ce travail illustre très bien l'importance des phénomènes de surface sur la distribution de l'écoulement dans le milieu poreux. Le coefficient d'étalement utilisé ici est le coefficient d'étalement entre le fluide intermédiaire (2) et le fluide non mouillant (3).

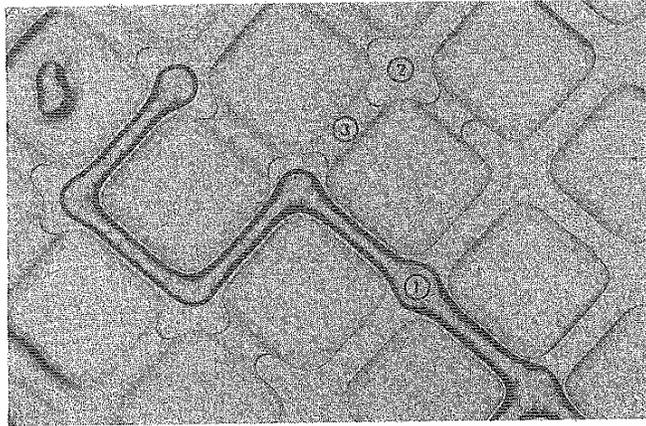
$$s_{23} = \gamma_{13} - \gamma_{12} - \gamma_{23} \quad (2.10)$$

Coefficient d'étalement positif – Milieu mouillable à l'Eau (Figure 44) : pour un milieu mouillable à l'eau, l'huile est considérée comme le fluide intermédiaire parce que sa tension interfaciale avec l'eau sera toujours inférieure à celle du gaz avec l'eau. L'huile va s'écouler par le biais de films qui se forment entre l'eau et le gaz. L'huile et le gaz occuperont l'intérieur des plus gros pores (moins résistance hydrodynamique, équivalents aux gros pores d'un milieu réel) et l'eau sera toujours sur les parois aussi que dans les pores de petite taille (plus grande résistance hydrodynamique, équivalente aux petits pores d'un milieu réel).

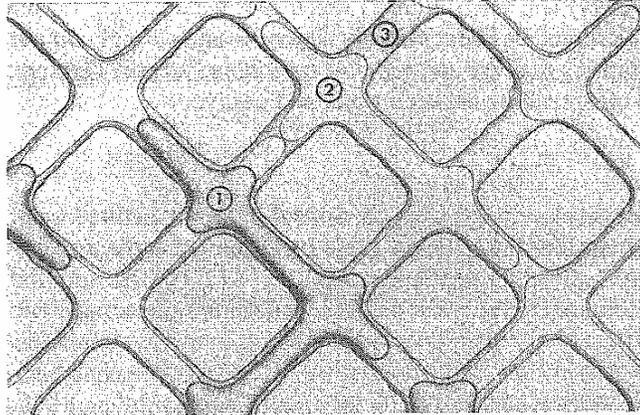
Coefficient d'étalement négatif – Milieu mouillable à l'Eau (WW) (Figure 45) : l'écoulement par film ne peut plus se produire avec un coefficient d'étalement négatif. On se trouve alors dans le cas de figure où l'équation (2.6) est toujours respectée. Il y aura présence d'un point triple et une fraction importante de l'huile risque de rester piégée dans le réservoir parce qu'elle n'est pas une phase continue.

Coefficient d'étalement négatif – Milieu mouillable à l'huile (OW) – Point triple (Figure 46) : comme  $\gamma_{go} > \gamma_{wo}$ , l'eau est considérée comme le fluide intermédiaire, on observe plusieurs points triples et l'équation (2.6) n'est pas vérifiée. Dans ce cas, l'huile va s'écouler sur les parois mais difficilement sur l'eau, compte tenu de la valeur négative du coefficient d'étalement. L'eau et le gaz occuperont les plus gros pores et l'huile sera localisée au niveau des parois mais aussi dans les canaux (équivalents aux petits pores).

Coefficient d'étalement négatif – Milieu mouillable à l'huile – Pas de triple contact (Figure 47) : comme  $\gamma_{wo} > \gamma_{go}$ , le gaz est considéré comme le fluide intermédiaire. Ce cas peut se produire pour un système où le CO<sub>2</sub> est la phase gazeuse, sa tension interfaciale avec certaines huiles peut être inférieure à 8,5 mN/m (Takabayashi *et al.*, 2004). Comme l'équation (2.6) n'est pas respectée dans ce cas, il n'y aura pas de point triple.

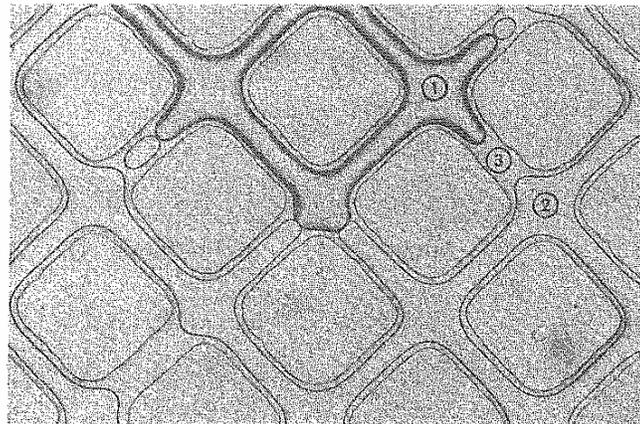


**Figure 44 : Distribution des fluides d'un système triphasique dans un micromodèle de verre pour une mouillabilité franche à l'eau et un coefficient d'étalement positif (gaz-1, huile-2, eau-3).**

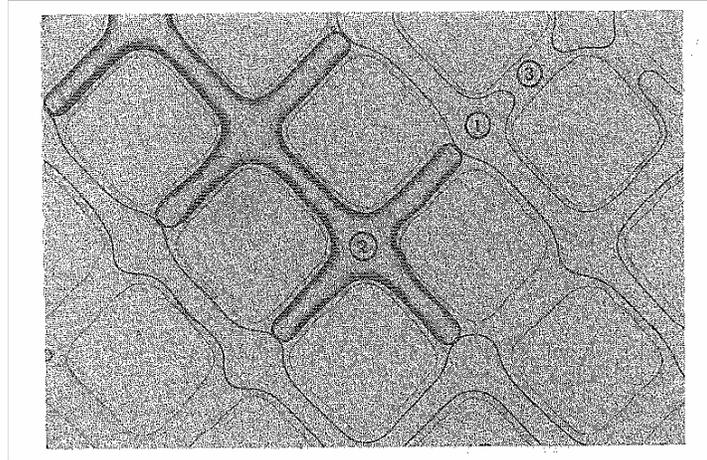


**Figure 45 : Distribution des fluides d'un système triphasique dans un micromodèle de verre pour une mouillabilité franche à l'eau et un coefficient d'étalement négatif (gaz-1, huile-2, eau-3).**

Les expériences de Øren & Pinczewski réalisées entre 1991 et 1994 montrent que la meilleure récupération est obtenue pour les micromodèles OW. Dans ce cas l'huile forme des films mouillants épais et par conséquent la continuité des phases n'est pas affectée par les conditions d'étalement. Les films mouillants sont plus épais et donc plus conducteurs (hydrauliquement) que les films continus d'étalement (milieu WW et  $s_{ow}$  positif). De plus, si le milieu est OW, l'eau bloque les digitations de gaz et assure ainsi une meilleure efficacité locale du balayage. La récupération la plus faible est obtenue en micromodèle WW et avec  $s_{ow}$  négatif, où la formation des films d'huile stables n'est pas possible.



**Figure 46 : Distribution des fluides d'un système triphasique dans un micromodèle de verre pour une mouillabilité franche à l'huile et un coefficient d'étalement négatif – Point Triple (gaz-1, eau-2, huile-3).**



**Figure 47 : Distribution des fluides d'un système triphasique dans un micromodèle de verre pour une mouillabilité franche à l'huile et un coefficient d'étalement négatif – Pas de point triple (eau-1, gaz-2, huile-3).**

### 2.2.3 Micromodèles à l'IFP

Des expériences de drainage par gravité avec injection de gaz non miscible ont été effectuées sur des micromodèles à l'IFP (Amy, 1994 ; Liateni, 1994 ; Debarre, 1995 ; Bataillon, 1996, Jaffrenou-Laroche, 1998) dans le but d'étudier le rôle de la mouillabilité et du coefficient d'étalement. Dans le cas du micromodèle à mouillabilité mixte, un réseau continu de canaux OW a été créé grâce à une technique consistant à protéger certains canaux par de la paraffine et à traiter par du diméthyl-dichlorosilane les autres canaux. Cette technique favorise la silanisation des gros canaux, les rendant mouillables à l'huile, ce qui est conforme à ce que l'on observe au niveau des roches réservoirs, en raison du vieillissement de la paroi en présence d'huile brute. Ces expériences ont été réalisées en condition de drainage secondaire et en condition de drainage tertiaire avec une huile continue et huile résiduelle respectivement. En condition de drainage secondaire et pour  $s_{ow} > 0$ , la mobilisation lente de l'huile se produit par écoulement dans les films mouillants sur les parois mouillables à l'huile et dans les films d'étalement de l'huile sur l'eau présente sur les pores mouillables à l'eau. Néanmoins, malgré un  $s_{ow} > 0$  les possibilités de rupture des films d'huile sont plus nombreuses que pour un milieu OW. Ceci peut expliquer le plus faible taux de récupération par rapport à celui d'un milieu OW et  $s_{ow} > 0$ . Pour un  $s_{ow} < 0$  les possibilités de rupture des films d'huile sont beaucoup plus nombreuses que pour un  $s_{ow} > 0$ . Par conséquent le taux de récupération passe de 57% pour un  $s_{ow} > 0$  à 47% pour un  $s_{ow} < 0$ . En condition tertiaire, à cause de sa discontinuité, l'huile est beaucoup moins accessible. Pour un  $s_{ow} < 0$  la récupération par films n'aura pas lieu et le taux de récupération sera très faible (12%). Pour un  $s_{ow} > 0$ , la possibilité d'écoulement par film en micromodèle mixte se réalise par alternance de films mouillants dans les zones OW et de films d'étalement dans les zones WW. Cette configuration offre la meilleure efficacité de l'écoulement par film.

En ce qui concerne le dispositif utilisé pendant cette thèse, il avait été utilisé précédemment par Egermann *et al.* (2004) pour une étude sur la dépressurisation en conditions tertiaires (voir Figure 48).

Ensuite, des expériences d'injection d'azote dans des micromodèles saturés en huile et en eau en conditions ambiantes ont été réalisées à l'IFP. Les Figures 49 et 50 montrent les résultats de ces expériences. Il est très facile de distinguer l'huile (pétrole du Moyen Orient de stockage), eau en blanc et gaz (contours noirs). On voit tout de suite quel est le fluide mouillant que ce soit en condition de mouillage à l'eau ou de mouillage à l'huile. On peut très bien distinguer les angles de contact et les films de fluides mouillants.

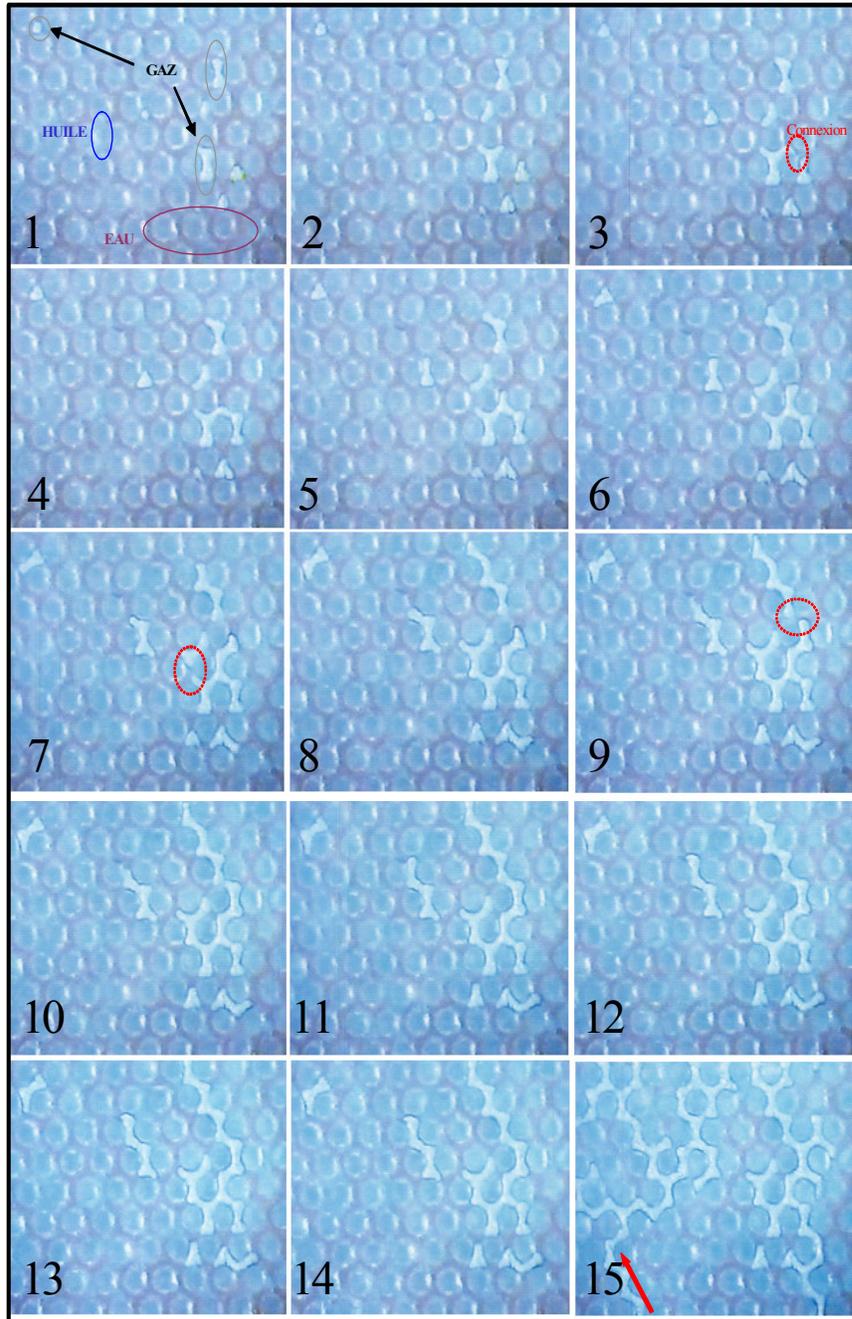
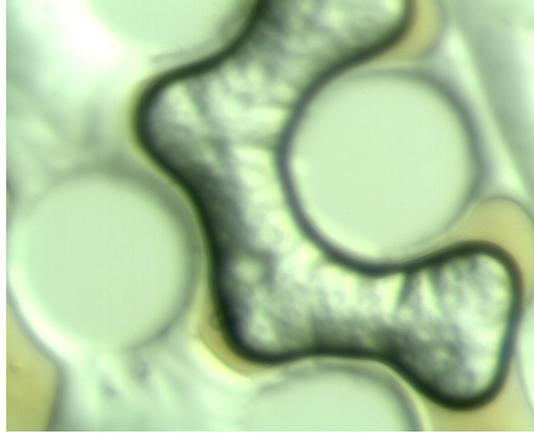
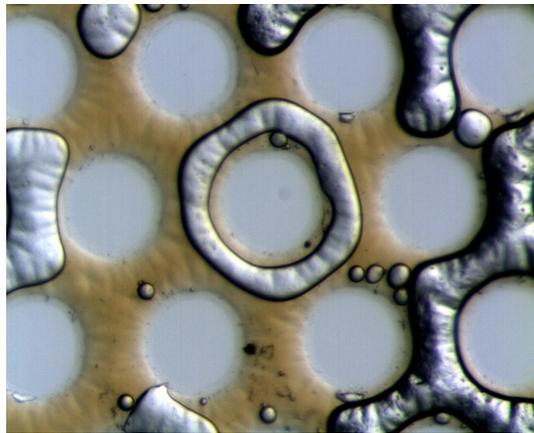


Figure 48 : Visualisation en micromodèle des expériences de déplétion.



**Figure 49 : Milieu mouillable à l'eau.**



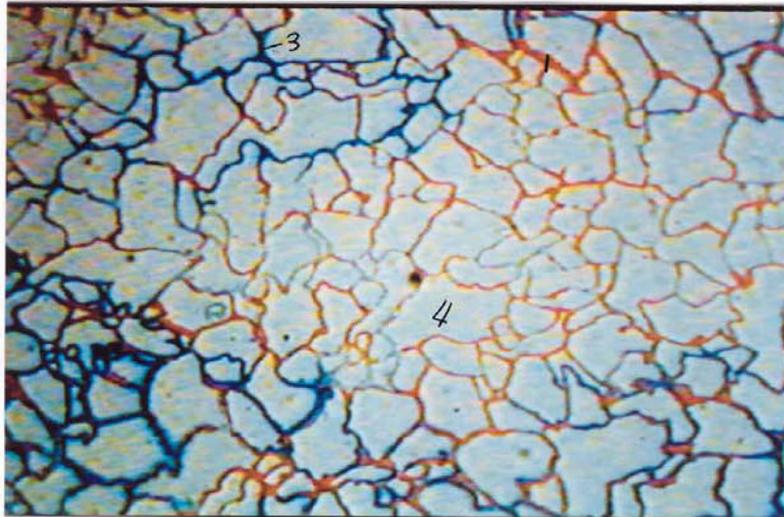
**Figure 50 : Milieu mouillable à l'huile.**

#### 2.2.4 Procédés d'injection de CO<sub>2</sub> ou d'autres gaz dans des milieux modèles

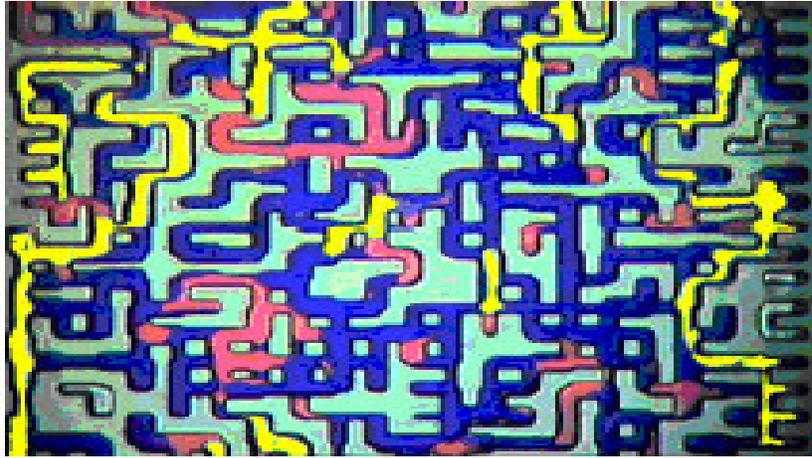
En ce qui concerne les procédés d'injection de CO<sub>2</sub> (ou d'autres gaz), les expériences faites jusqu'à aujourd'hui dans des micromodèles ont été focalisées sur la récupération améliorée du pétrole, donc pour des systèmes biphasiques gaz/huile ou triphasiques eau/gaz/huile. Campbell & Orr (1985) ont fait des expériences dans des réseaux en verre pour des hautes pressions (jusqu'à 80 bar). Leurs observations du déplacement au niveau des pores indiquent que le déplacement miscible d'huile (direct ou multi contact) est beaucoup plus efficace en absence d'eau. La présence d'eau est une contrainte pour l'accès du CO<sub>2</sub> aux zones saturées en huile. Cette situation s'aggrave si on augmente la saturation en eau du milieu à cause de la basse viscosité du CO<sub>2</sub> qui empêche de déplacer l'eau efficacement; pourtant le CO<sub>2</sub> peut entrer en contact avec l'huile piégée par diffusion à travers l'eau. Bahralolom *et al.* (1988), essaient de restaurer les hétérogénéités du milieu poreux à l'échelle des micromodèles et montrent que la restauration des chemins d'écoulement préférentiels au niveau microscopique aide à améliorer une éventuelle efficacité du balayage dans des milieux hétérogènes. Des expériences faites à basse et forte pression pour le CO<sub>2</sub> et le N<sub>2</sub> montrent (Peden & Hussein, 1985) que l'extraction des hydrocarbures du brut durant la phase de déplacement est plus importante en terme de récupération d'huile que l'effet de la solubilité du gaz dans la phase huile. Ces auteurs ont construit une cellule

de confinement pour un micromodèle permettant de fonctionner jusqu'à une pression de 400 bar. Cette cellule a été utilisée pour étudier des déplacements polyphasiques et des balayages au CO<sub>2</sub>. Ils ont observé la formation d'un précipité lourd qui pourrait occasionner un bouchage (même si dans ces expériences aucun bouchage n'a été observé). Mackay *et al.* (1998) ont utilisé la cellule décrite par Peden & Husain (1985) pour étudier l'effet de la tension interfaciale gaz/huile (IFT) sur les d'écoulements en milieu poreux. Ils ont effectué des expériences avec des micromodèles jusqu'à une pression de 320 bar.

Actuellement les études des écoulements multiphasiques au niveau microscopique à partir des micromodèles concernent principalement trois sujets : 1) la récupération améliorée à partir de l'injection alternée ou simultanée d'eau et de gaz (Université de Heriot-Watt et Université de Waterloo), 2) la dépressurisation des huiles lourdes (Université de Stanford, Université de Heriot-Watt et Total) et 3) les réservoirs fracturés (Université de Stanford). Aujourd'hui, les principaux acteurs au niveau de la recherche microscopique en utilisant des micromodèles (en dehors de l'IFP) sont l'Université de Stanford et l'Université de Heriot-Watt. Dans le cas de Stanford (Rangel-German & Kovscek, 2004), ils pratiquent de la gravure sur des wafers de silicium et essaient dans la plupart de ces études de reproduire les hétérogénéités du milieu poreux (voir la Figure 51). L'université de Heriot-Watt a utilisé la gravure sur des plaques de verre (réseaux de canaux) qui ont permis de réaliser des études en altérant la mouillabilité (Sohrabi *et al.*, 2001 et 2005). Cette altération de la mouillabilité est obtenue en vieillissant les micromodèles dans une huile brute. Dans le cas d'une mouillabilité hétérogène, ils injectent de l'eau et du brut simultanément en changeant le débit d'injection de chaque fluide selon la distribution des fluides qu'ils veulent avoir dans le micromodèle, et donc de la distribution de la mouillabilité. Une fois les fluides placés dans le micromodèle ils laissent vieillir le système. Le temps de vieillissement nécessaire n'est pas indiqué. Les Figures 51 et 52 montrent des micromodèles types utilisés respectivement par les Universités de Stanford et Heriot-Watt.



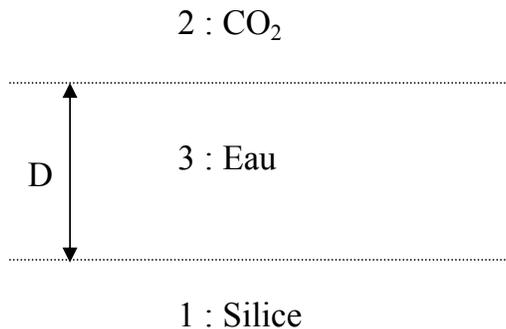
**Figure 51 : Distribution des fluides dans un micromodèle hétérogène pour une géométrie représentative du réservoir (Feng *et al.*, 2004).**



**Figure 52 : Injection WAG dans un micromodèle de mouillabilité mixte ( Sohrabi *et al.*, 2001).**

### 2.2.5 Théorie DLVO (Derjaguin & Landau, 1941 et Verwey & Overbeek, 1948)

Afin d'estimer l'affinité entre plusieurs fluides et un substrat il est possible d'utiliser l'approche de la théorie DLVO (Dejarguin, Landau, Verwey & Overbeek). Celle-ci prend en compte les interactions de type van der Waals et électrostatiques entre deux surfaces planes séparées par un milieu continu. Dans le cas d'un aquifère, sur lequel se focalise notre étude, on parle de la stabilité d'un film d'eau placé entre le substrat solide et l'interface eau-CO<sub>2</sub> (Figure 53).



**Figure 53 : Film d'eau qui s'étale sur un surface de silice (verre).**

Pour étudier la stabilité d'un film d'eau entre deux surfaces planes, on utilise la définition de la pression de disjonction. Dans le cas d'un film stable, la pression de disjonction,  $\Pi(D)$ , représente la pression interne nécessaire pour maintenir ce film à une épaisseur  $D$ .  $\Pi(D)$  est définie par l'équation suivante :

$$\Pi(D) = -\frac{dW}{dD} \quad (2.11)$$

où  $D$  est l'épaisseur du film et  $W$  la contribution des interfaces à l'énergie du système.

Pour qu'un film soit stable  $\frac{\partial^2 W}{\partial D^2}$  doit être positive. L'approche DLVO définit la pression de disjonction de la façon suivante :

$$\Pi(D) = \Pi_{vdW} + \Pi_e + \Pi_{autres} \quad (2.12)$$

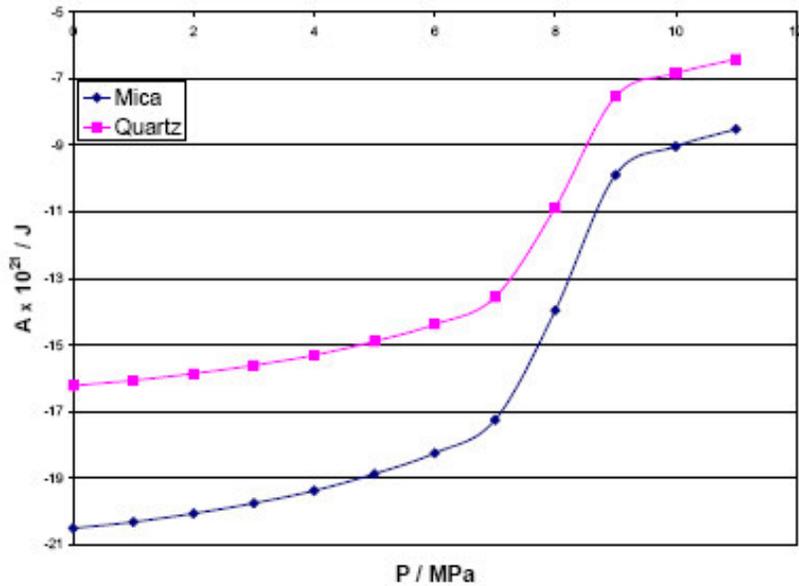
où  $\Pi_{vdW}$  est la contribution des interactions de type London-van der Waals et  $\Pi_e$  la contribution des interactions de doubles couches électriques.  $\Pi_{autres}$  correspond aux forces de courte portée qui ne sont pas évaluées dans cette étude et qui seront négligées. Les premières contributions sont définies de la façon suivante (Israelachvili, 1992) :

$$\Pi_{vdW} = -\frac{A}{6\pi D^3} \quad (2.13)$$

$$\Pi_e = \frac{\epsilon_0 k^2}{8\pi} \frac{2\psi_1 \psi_2 \cosh(kD) - (\psi_1^2 - \psi_2^2)}{\sinh^2(kD)} \quad (2.14)$$

où  $A$  est la constante de Hamaker obtenue à partir des constantes diélectriques et des indices de réfraction,  $\psi_1$  et  $\psi_2$  sont les potentiels électriques respectivement des interfaces substrat-eau et eau-CO<sub>2</sub> et  $k$  est la longueur inverse de Debye.

En ce qui concerne la contribution des interactions London-van der Waals, Chiquet (2006) a fait des estimations de la constante de Hamaker entre eau-CO<sub>2</sub>-substrat minéral (mica et quartz) à 35 °C et une gamme de pression (0-110 bar) similaire à celle de notre étude (8-100 bar). Ces résultats sont présentés dans la Figure 54. Dans ces conditions la constante de Hamaker reste toujours négative, ce qui signifie que ces interactions ont une résultante répulsive qui tend à stabiliser les films. Par conséquent, ce type d'interaction ne suffit pas à expliquer les observations faites dans les micromodèles sur l'amincissement des films ou même sur leur éventuelle rupture.



**Figure 54 : Évolution de la constante de Hamaker à 35°C, en fonction de la pression pour un film d'eau pure entre du CO<sub>2</sub> et un substrat minéral (mica et quartz). (Chiquet, 2006).**

Pour le calcul de la contribution de double couche électrique il est nécessaire de connaître les potentiels de surface  $\psi_1$  et  $\psi_2$  lesquels ne sont pas disponibles dans la littérature. Chiquet (2006) fait des hypothèses fortes pour pouvoir faire ce calcul :

- les potentiels de surface sont peu différents des potentiels zêta,
- la présence de CO<sub>2</sub> dissous en phase aqueuse n'affecte l'interface que par une modification de pH.

Dans ce cas, il est possible d'évaluer les potentiels zêta à la surface des solutions aqueuses de NaCl acidifiées au contact avec de l'air (Creux, 1994). Néanmoins, il est nécessaire de vérifier la cohérence de ces hypothèses. Les Figures 55 et 56 montrent les valeurs des potentiels zêta en fonction du pH et en fonction de la concentration en NaCl calculées par Chiquet (2006). Ces valeurs sont comparées à celles obtenues expérimentalement par Creux (1994).

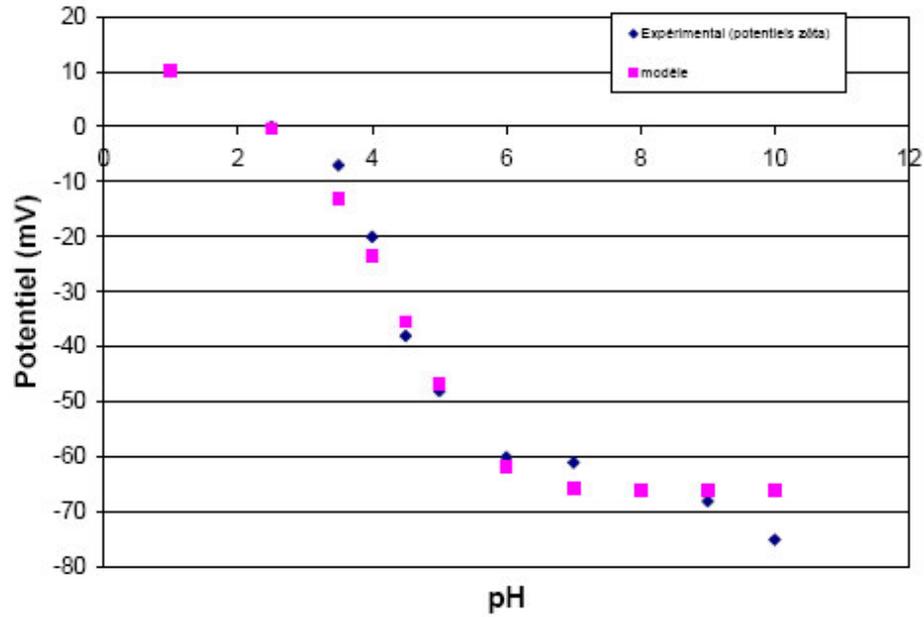


Figure 55 : Évolution du potentiel zêta à la surface d'une saumure NaCl à  $10^{-4}$  M en fonction du pH. Chiquet (2006).

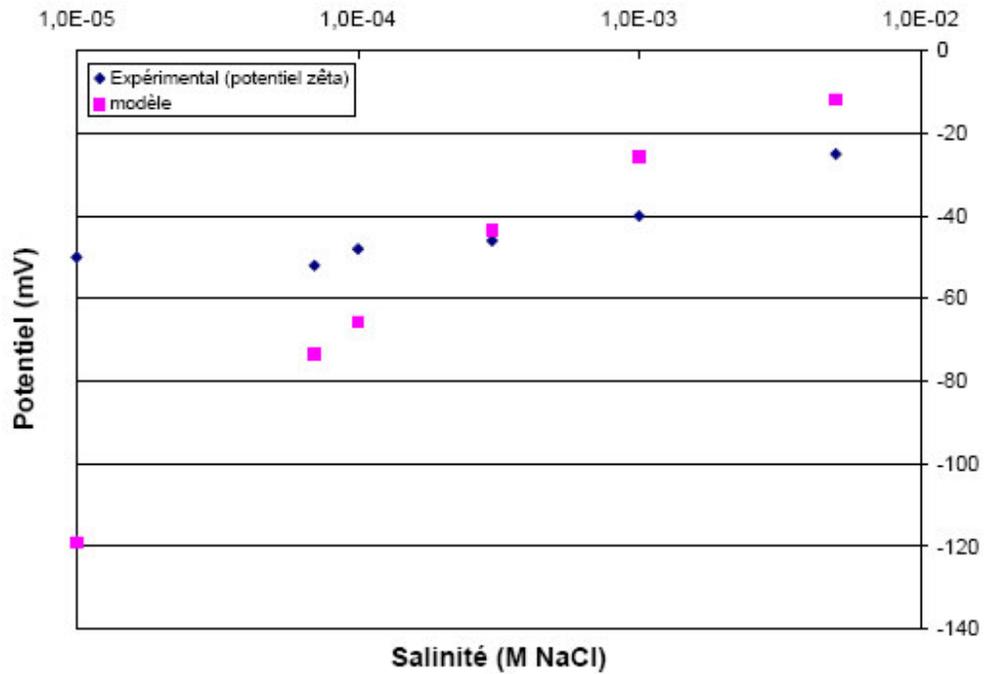


Figure 56 : Évolution du potentiel zêta à la surface d'une saumure à pH 7, en fonction de la salinité. Chiquet (2006).

Chiquet *et al.* (2004) ont rapporté des valeurs d'angle de contact à partir d'une goutte de saumure baignée dans du CO<sub>2</sub> sur des substrats de mica muscovite et de quartz représentatifs des roches silico-argileuses. Ces mesures ont été faites pour différentes pressions allant jusqu'à 110 bar et une température de 35 °C. Ils observent un passage d'une mouillabilité franche à l'eau à une mouillabilité intermédiaire. Il est possible de faire une relation entre la pression de disjonction et l'angle de contact (à la ligne triple, eau/CO<sub>2</sub>/substrat) avec l'équation suivante (Israelachvili, 1991) :

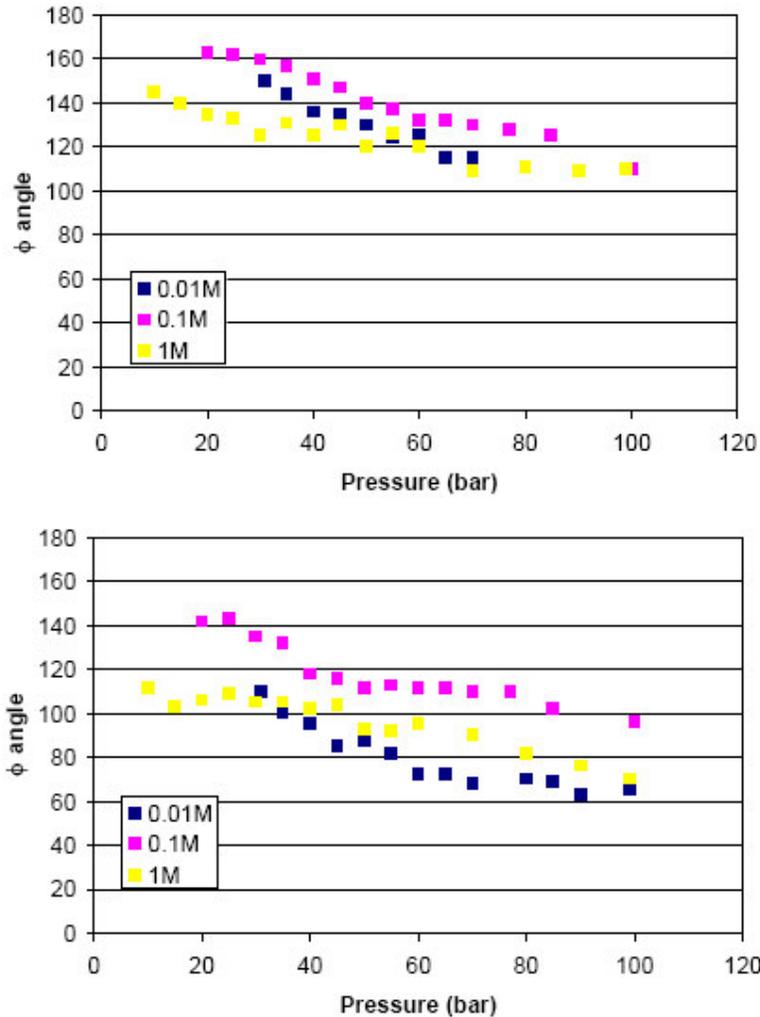
$$\cos \theta = 1 + \frac{1}{\gamma_{LG}} \int_{D_0}^{\infty} \Pi(D) dD \quad (2.15)$$

Pour l'interface eau/CO<sub>2</sub>, il est possible de calculer la contribution de double couche électrique au niveau de  $\Pi(D)$  (équation 2.14) à partir d'une procédure de calage des constantes d'équilibre, les concentrations surfaciques de sites réactifs avec les potentiels zêta disponibles dans la littérature (Creux, 1994) et en utilisant l'équation de Grahame qui met en relation la charge,  $\sigma$ , et le potentiel de surface,  $\psi_0$  (équation 2.16). Pour l'interface eau/substrat il est nécessaire d'utiliser l'équation (2.15) et par conséquent de faire une compilation générale du modèle avec les angles de contact obtenus expérimentalement. Finalement, il faut vérifier que les valeurs des constantes d'équilibre et des concentrations surfaciques des sites réactifs sont cohérentes avec les données de la littérature.

$$\sigma = \sqrt{8kT\varepsilon\varepsilon_0 p_{\infty}} \sinh\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) \quad (2.16)$$

où  $p_{\infty}$  représente la densité de l'espèce de valence  $z$  dans le bulk,  $e$  est la charge élémentaire et  $\varepsilon$  représente la constante diélectrique.

Le modèle développé par Chiquet (2006) indique une réduction des épaisseurs de films ce qui est cohérent avec les résultats publiés par le même auteur (voir Figure 57) sur la réduction de la mouillabilité à l'eau pour deux substrats de silice en pression. Ces résultats sont cohérents avec la diminution de l'épaisseur et l'écoulement par film qu'on visualise sur nos expériences dans les micromodèles. Ce comportement est dû principalement à une réduction drastique du pH grâce à la dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau. Cette acidification réduit la contribution de la double couche électrique sur la pression de disjonction vers des valeurs négatives, ce qui rend les films plus instables, et a tendance à les amincir jusqu'à la rupture. Néanmoins, dans le cadre des expériences en micromodèle, on n'observe pas un changement significatif de l'angle des interfaces eau/CO<sub>2</sub> qui permettrait de dire qu'il y a vraiment un changement de mouillabilité. En revanche, on observe toujours des interfaces qui indiquent une mouillabilité franche à l'eau.



**Figure 57 : Angles de contact d'avancée (haut) et de retrait (basse). Gouttes de CO<sub>2</sub> posées sur une surface de mica pour différentes concentrations en NaCl. Chiquet et al. (2004)**

Egermann *et al.* (2006b) (voir section 3.4), observent que pour des injections de CO<sub>2</sub> dans une roche calcaire (originellement mouillable à l'eau) saturée en saumure et pour des pressions allant jusqu'à 180 bar, le milieu reste mouillable à l'eau. Bien que la nature du substrat ne soit pas la même (silice vs. calcite), si le changement de mouillabilité résultait d'un effet de double couche électrique tel qu'indiqué par le modèle de Chiquet (2006), on devrait atteindre un changement de mouillabilité plus important pour une roche calcaire que pour une silice. En effet, le point du potentiel de charge nulle (roche-eau) pour une roche calcaire est atteint pour une valeur du pH plus petite (Hirasaki, 1991) et donc à une pression plus basse, ce qui ne correspond pas aux résultats des expériences faites par Egermann *et al.* (2006b). L'utilisation de l'approche DLVO permet d'évaluer le comportement des films pour différentes conditions de pression, température ou pour différentes surfaces ; pourtant cette approche ne doit pas être considérée comme prédictive.

Le comportement de l'angle de contact avec la salinité obtenu dans cette étude ne présente pas une tendance constante, l'angle de contact augmentant et diminuant avec la

concentration du sel (entre 0,01 et 1M). Ceci n'est pas expliqué par les auteurs. Il est bien connu que l'influence d'une concentration croissante en sel est de diminuer les forces électrostatiques. De plus, la saumure n'est pas restée suffisamment de temps en contact avec les minéraux, préalablement à la mesure pour être plus représentative de ce qui se passe dans un réservoir réel.

## 2.3 Matériel et Méthodes Expérimentales

### 2.3.1 Caractérisation des fluides

Pour les expériences d'écoulement dans les micromodèles il est prévu d'utiliser les fluides suivants: du CO<sub>2</sub>, et de l'eau. En ce qui concerne les caractéristiques de l'eau et du CO<sub>2</sub>, les fluides vont être préparés de la même façon que pour les expériences faites pour déterminer les IFT du système saumure/CO<sub>2</sub> (voir section 2.4). Les propriétés thermodynamiques sont tirées des mêmes références (Fejean, 2005 et National Institute of Standard Technology).

D'autres fluides vont être utilisés dans ces expériences, plus spécifiquement, aux traitements des micromodèles pour changer sa mouillabilité. On a considéré plus pertinent de donner les spécifications de ces produits au moment de faire la description de ce traitement.

### 2.3.2 Fabrication des micromodèles (Robin et Shaïek, 2006)

Les Plaques de Verre : les micromodèles sont constitués de deux plaques de verre soudées, l'une contient le réseau "poreux" l'autre les trous d'entrée/sortie des fluides. On dispose de deux plaques de verre (à vitre) dont les dimensions, présentées dans la Figure 59, sont compatibles avec la cellule de confinement. Une première plaque lisse est destinée à la gravure par acide fluorhydrique après marquage par sérigraphie, la deuxième est percée. Dans un four à haute température, les deux plaques sont collées, l'une sur l'autre, assurant alors l'étanchéité autour du réseau gravé où circuleront les fluides.

#### Dessin et masque :

Micromodèle Homogène : à l'aide d'un logiciel de conception assistée par ordinateur (CAO), *CATIA V5*, on délimite une zone poreuse, de 65,5mm de longueur et de 12,5 mm de largeur, centrée sur la plaque lisse, et dont les deux extrémités sont constituées de veines de 2,5 mm de largeur (voir la Figure 58). Ensuite, dans cette zone, on trace des rangées de cercles de diamètre fixé à 0,3 mm et distants entre centres de 0,45 mm ; deux lignes consécutives sont décalées d'une distance de  $0,45/2 = 0,225$  mm. On obtient ainsi le dessin de micromodèles homogènes en CAO surfacique. Enfin, ce modèle est converti en formats *dxf* (*Auto Cad*), *pdf* ou *ai* (*Adobe Illustrator*), pour être utilisés par la sous-traitance.

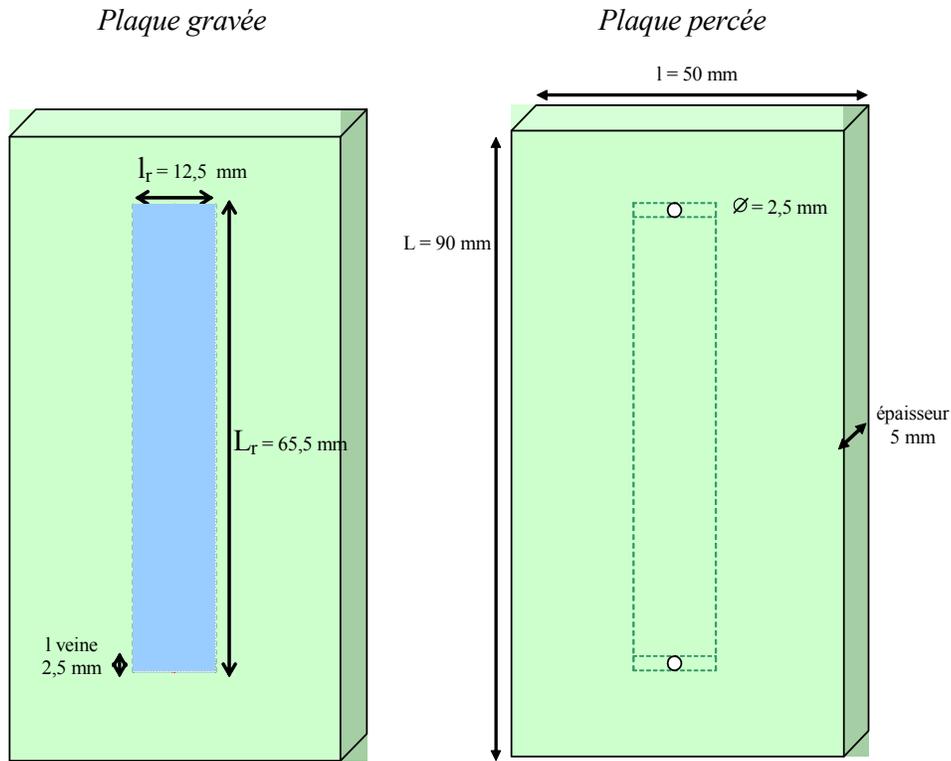


Figure 58 : Plaques de verre.

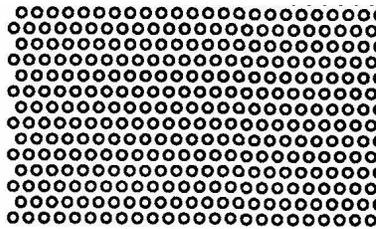
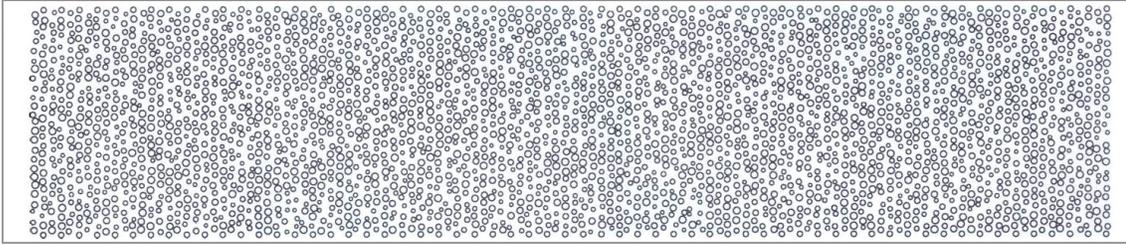


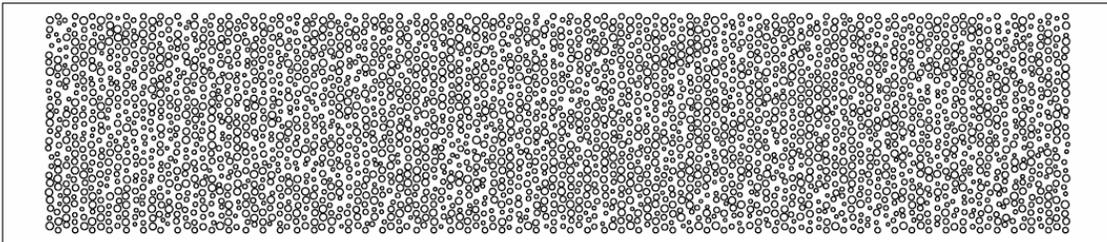
Figure 59 : Dessin du micromodèle homogène.

Micromodèle Hétérogène : afin d'avoir une certaine représentativité de la porosité naturelle, on a décidé de créer des micromodèles hétérogènes dont la configuration aurait un caractère aléatoire. En pratique, on reprend le canevas de la zone poreuse et des veines; la zone poreuse est découpée en carrés élémentaires d'arête  $a = 0,5 \text{ mm}$  (des tests avec des carrés d'autres dimensions ont été effectués qui nous ont permis de faire ce choix optimal). On attribue à chaque carré un cercle dont la position du centre  $(x_0, y_0)$  et le rayon seraient définis de manière aléatoire. On a donc un réseau de  $121 \times 25$  cercles, dont on fait varier les diamètres de  $d_{\min}$  à  $d_{\max}$  où  $d_{\min}$  est le diamètre minimal  $\geq 0,20 \text{ mm}$  et  $d_{\max}$  le diamètre maximal  $\leq 0,45 \text{ mm}$ . Ces valeurs seuils ont été déterminées à la suite de plusieurs essais. A l'aide d'une macro sous EXCEL, on génère aléatoirement, carré par carré, la position du centre, telle que le cercle soit entièrement dans le carré, et le rayon du cercle. Les côtés font l'objet d'un tirage particulier où l'on impose des demi-cercles de diamètre moyen  $= (d_{\min} + d_{\max})/2$ . On obtient ainsi plusieurs tirages du réseau indépendants et aléatoires, permettant alors de créer des réseaux "hétérogènes". Le fichier EXCEL pourra être lu dans CATIA V5, qui transforme les données texte en entités géométriques: génération du modèle CAO surfacique. Comme pour les modèles homogènes, les fichiers sont convertis sous formats

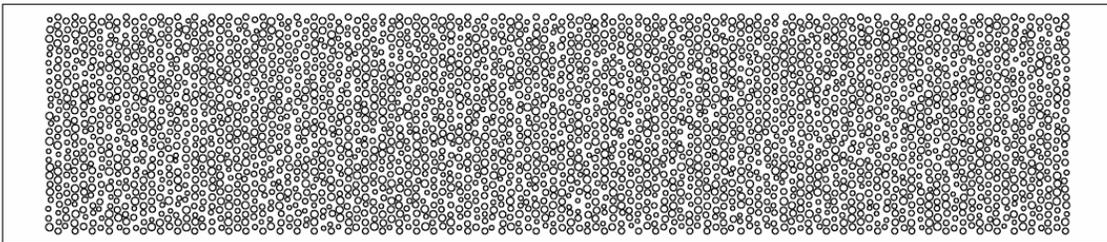
*dx*, *pdf* ou *ai*. Les Figures 60, 61 et 62 présentent des modèles surfaciques hétérogènes à partir desquels on pourra créer les masques, films positifs transparents où sont imprimés les réseaux souhaités.



**Figure 60 : Tirage aléatoire pour  $a = 0,5$  mm et  $d_{\text{cercles}}$  compris entre 0,20 et 0,40 mm**

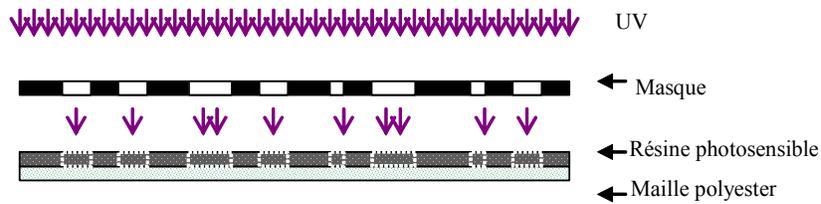


**Figure 61 : Tirage aléatoire pour  $a = 0,5$  mm et  $d_{\text{cercles}}$  compris entre 0,20 et 0,45 mm**

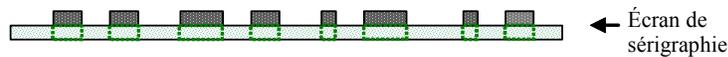


**Figure 62 : Tirage aléatoire pour  $a = 0,5$  mm et  $d_{\text{cercles}}$  compris entre 0,25 et 0,45 mm**

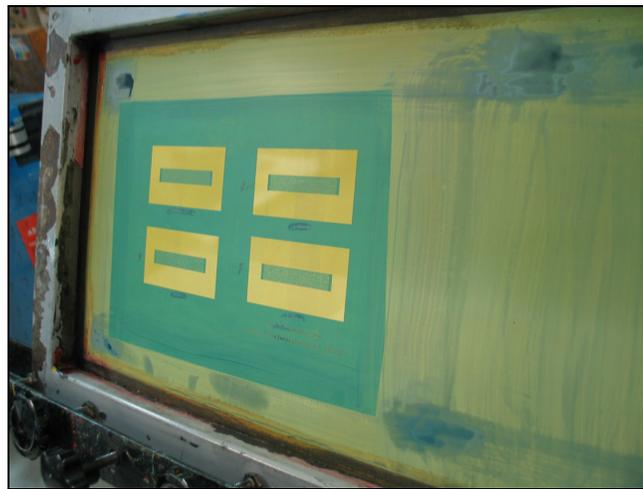
Sérigraphie : création de l'écran de sérigraphie : La technique consiste à faire passer de l'encre au travers d'un écran. Cette encre se dépose ainsi sur le support en y dessinant les formes ouvertes de l'écran. Cet écran est constitué d'un cadre en bois ou en aluminium, sur lequel on applique une maille de polyester de différentes finesses suivant le travail à réaliser. L'écran est réalisé en enduisant le polyester d'une gélatine photosensible, puis en plaçant sur celle-ci le film. En faisant réagir la gélatine, recouverte par le film positif, à la lumière ultraviolette, elle se modifie et ne laisse perméables que ses parties non exposées (c'est-à-dire celles cachées par les parties imprimées du film). L'encre pourra passer uniquement par ces parties ouvertes de l'écran. Ce processus de création de l'écran n'est que le préparatif à la sérigraphie.



**Figure 63 : Création de l'écran de sérigraphie**



**Figure 64 : Dissolution de la résine non isolée et polymérisation de la résine isolée**

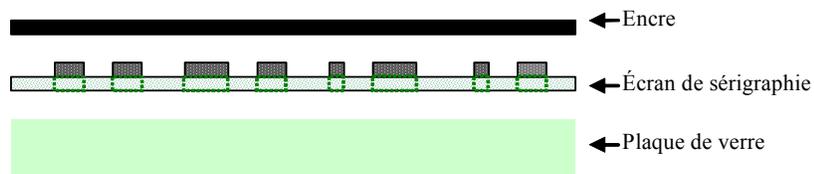


**Figure 65 : Photo de l'écran où figurent les 4 motifs différents (1 Homogène + 3 Hétérogènes) de micromodèles**

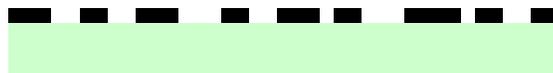


**Figure 66 : Sélection d'un motif**

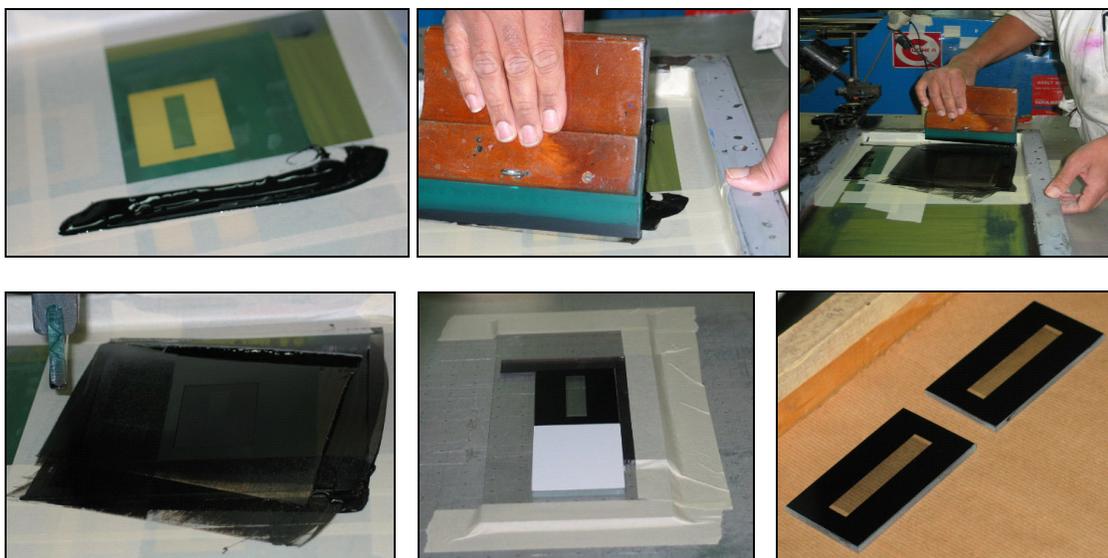
Transfert du motif sur le verre : le manipulateur doit ensuite positionner l'écran sur la plaque de verre (support à imprimer) puis imprimer l'encre. À l'aide d'une raclette, il passe l'encre sur l'écran afin de la faire passer par les parties ouvertes du cadre. L'encre se dépose sur le support. Cette action est communément appelée un "passage". Cette encre, déposée par sérigraphie sur notre plaque de verre, est un vernis de protection. Ce vernis masque les parties de la plaque qui ne doivent pas être gravées: l'intérieur des cercles est protégé. La sérigraphie permet d'imprimer sur n'importe quel support (papier, tissu, bois, verre, métal, etc.).



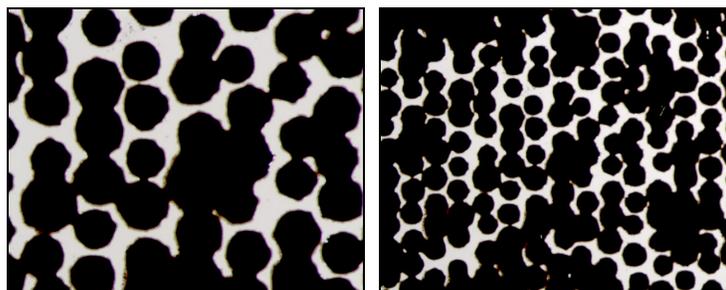
**Figure 67 : Passage de l'encre**



**Figure 68 : Plaque de verre vernie**



**Figure 69 : Passage de l'encre chez le sous-traitant**



**Figure 70 : Résultat après passage de l'encre: Les parties protégées sont en noir.**

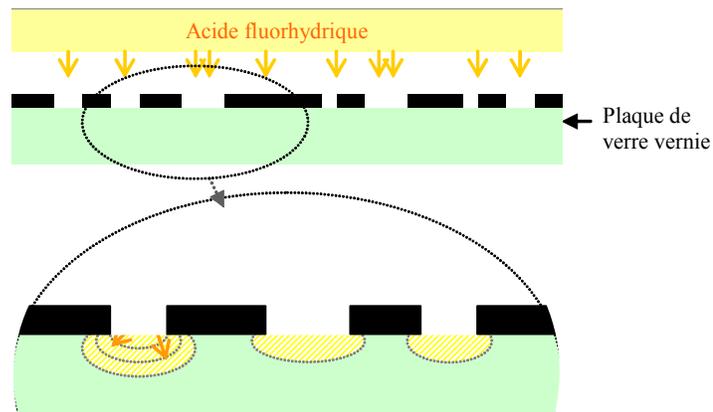
Séchage : les modèles, ainsi obtenus, sont ensuite séchés. Le séchage est important, une douzaine d'heures à température ambiante (Air 18-20°C) sont nécessaires pour assurer le bon accrochage du vernis sur la surface de la plaque.

Gravure : la gravure est un procédé qui consiste à enlever partiellement ou totalement la matière dans les régions non protégées par le masque. Nous avons ici utilisé la gravure humide, attaque par une solution acide aqueuse.

L'acide utilisé : l'acide fluorhydrique (HF) attaque fortement et rapidement toutes les surfaces silicatées ; avec certains de ses composés, il est le seul produit susceptible d'attaquer chimiquement le verre dans son épaisseur à une vitesse suffisante pour que son action soit pratiquement utilisable. L'acide fluorhydrique (HF masse molaire 20,02 g/mol) est en vente sous forme diluée à 40, 48 ou 70%. La forme 40%, la plus courante, convient le mieux pour la gravure sur verre. Le vernis utilisé en sérigraphie est inattaquable à l'acide fluorhydrique.

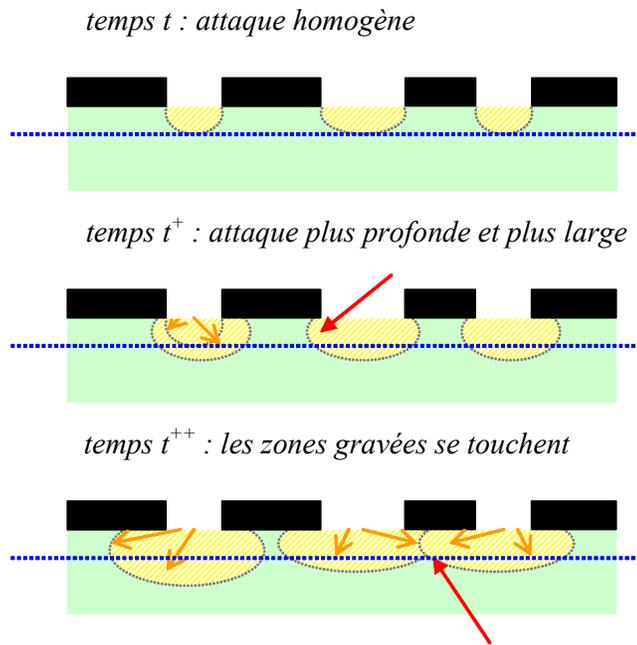
Attaque à l'acide fluorhydrique : en pratique, la gravure se fait en appliquant soigneusement, à l'aide d'un coton-tige, de l'acide fluorhydrique sur la plaque de verre ; les parties vernies étant protégées, l'attaque se fera uniquement sur les parties vierges (transparentes). Les mouvements doivent être légers et contrôlés. A proximité du plan de travail, doit se trouver une cuve de rinçage remplie d'eau claire.

Temps d'attaque : la profondeur de la gravure varie avec la durée du contact, c'est pourquoi il est important de maîtriser cette durée d'exposition à l'acide afin d'avoir les creux autour des cercles et les veines (cuvettes) d'une profondeur la plus homogène possible. Le temps d'attaque est d'environ 3 minutes avec l'acide à 40%. La profondeur recherchée est d'environ 0,3 mm. La détermination de ce temps d'attaque optimal a nécessité plusieurs essais par tranches de 30 secondes (voir la Figure 71). La gravure est dite isotrope: le verre est attaqué de façon équivalente dans toutes les directions de l'espace. Avec ce type de gravure, il est difficile de reproduire fidèlement les motifs du masque avec une précision inférieure ou égale au micromètre.

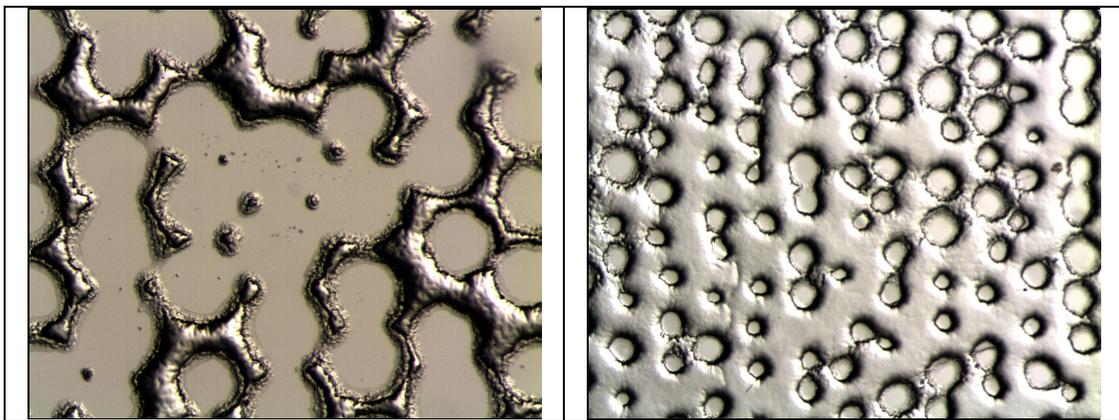


**Figure 71 : Attaque Chimique**

La définition des motifs peut être altérée par un temps d'attaque chimique inadapté avec risque de zones lisses non attaquées si le temps est trop court ( $t^-$ ) ou risque de liaison des gravures en cas de durée d'attaque trop longue ( $t^+$ ) (voir les Figures 72 et 73).



**Figure 72 : Influence du temps d'attaque chimique sur la définition des motifs**



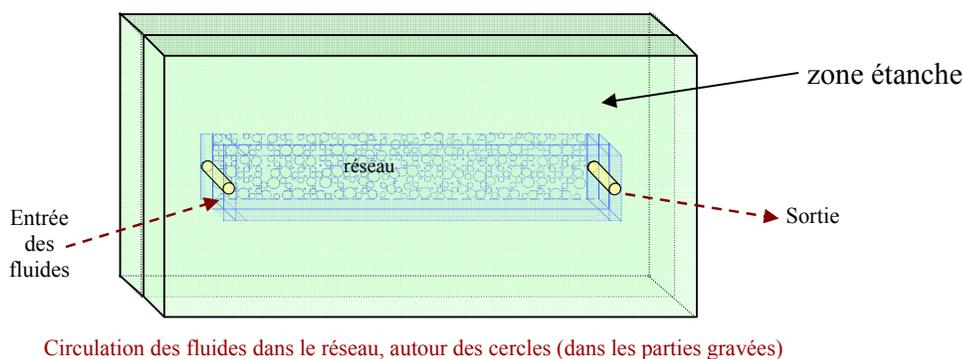
**Figure 73 : Exemple des plaques après l'attaque chimique. A gauche:  $t^-$ , présence des zones non attaquées. A droite:  $t^+$ , présence des zones "trop" attaquées.**

A l'issue du temps d'attaque, la gravure est terminée et la plaque est plongée dans l'eau claire pour stopper l'action de l'acide. Après séchage, il reste à retirer le vernis à l'aide de solvants.



**Figure 74 : Plaque de verre retiré (vernis retiré)**

Collage des plaques : le collage des plaques se fait dans un four dont la température doit atteindre 635°C. On place la plaque gravée sur un support en réfractaire dont la surface a été polie (lissée) pour éviter toute trace sur la plaque de verre puis, on referme le réseau par la plaque percée. Le positionnement des deux plaques doit être précis. Deux briques réfractaires sont positionnées sur l'ensemble pour maintenir les surfaces à coller bien superposées et pour faciliter le collage. La montée en température est de 5 degrés par minute jusqu'à 635°C. Après un palier d'une heure à cette température, le chauffage est arrêté. La température chute alors très lentement dans le four que l'on pourra rouvrir quand la température atteint au moins 50°C. Ainsi, avec la chaleur, le verre se ramollit légèrement sans déformation, les plaques se "collent". Après le refroidissement progressif, l'étanchéité latérale des micromodèles est assurée. Pour arriver à ce protocole de collage optimal, et notamment à la détermination précise de la température adéquate, il aura fallu plus de 15 essais et quelques modèles sacrifiés.



**Figure 75 : Superposition/collage des plaques.**

### 2.3.3 Altération de la mouillabilité des micromodèles

Le verre est un solide de composition minéralogique comparable à celle d'un réservoir gréseux (silice). Ce verre est naturellement préférentiellement mouillable à l'eau. Cependant l'adsorption de composés organiques en provenance du brut (fractions polaires telles que les asphaltènes par exemple) peut modifier la surface et la rendre hydrophobe, c'est à dire préférentiellement mouillable à l'huile pour des études à caractère phénoménologique comme celles qui seront réalisées dans ce travail, il est donc très intéressant de pouvoir disposer de ces deux types de surface.

Les changements de mouillabilité ont été réalisés de façon homogène, c'est-à-dire avec un traitement identique sur toute la surface du milieu. Les trois classes de mouillabilité homogène existantes ont été présentées dans l'introduction de ce chapitre.

Dans cette étude, le micromodèle a été saturé avec un brut lourd qui contient une forte fraction d'asphaltènes. Une fois le milieu saturé en brut, il a été vieilli pendant un mois à une température de 80° C. Simultanément une plaque de verre a été vieillie avec le même brut dans les mêmes conditions. A la fin du traitement, le micromodèle ainsi que la plaque ont été nettoyés avec du cyclohexane et de l'eau distillée pour éviter de détruire l'altération de mouillabilité obtenue. Le vieillissement de la plaque de verre en même temps que le

micromodèle est intéressant dans la mesure où ce support permet de quantifier le changement de mouillabilité à partir des angles de contact.

Il existe aussi la possibilité de rendre la surface hydrophobe en augmentant la teneur en carbone organique sur la surface; pour ceci nous avons utilisé un traitement appelé silanisation. Ce traitement est décrit dans la section 2.1.5. Il consiste à greffer des chaînes hydrocarbonées sur la surface, par substitution des atomes d'hydrogène des groupements silanols Si-OH hydrophiles par des groupements organosilyls hydrophobes. La silanisation a été effectuée avec du trichloro-octadécyl-silane (TOS,  $C_{18}H_{37}Cl_3$ ) fourni par Merck, silane permettant d'obtenir une forte mouillabilité à l'huile. La procédure de silanisation des micromodèles de verre est la suivante:

Attaque acide : faire le vide dans le micromodèle puis le saturer sous cloche en acide sulfochromique. Laisser imprégner pendant 24 heures. Ce traitement permet de nettoyer les surfaces et de les débarrasser de toute pollution organique.

Rinçage : rincer soigneusement le micromodèle par injection d'eau distillée à l'aide d'une pompe (type Pharmacia) à faible débit.

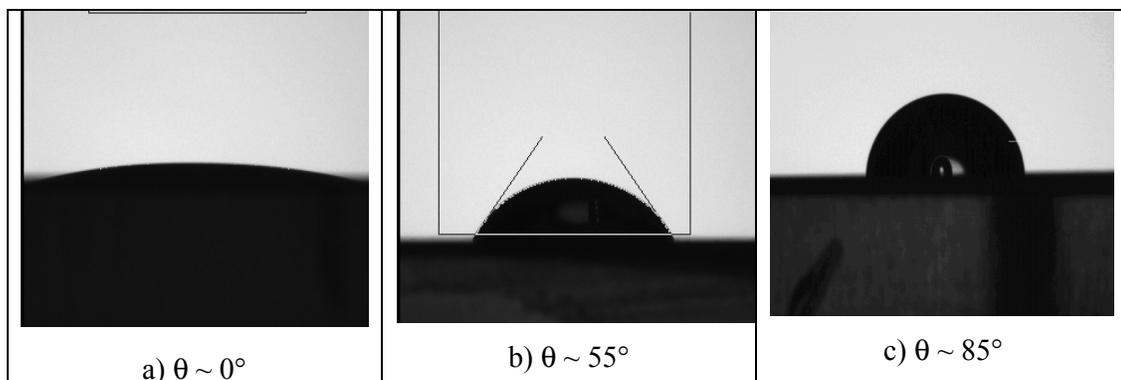
Séchage : sécher le micromodèle par injection d'azote puis le laisser quelques heures dans une étuve à 70°C.

Traitement : faire le vide dans le micromodèle puis le saturer sous cloche en une solution de octadécyl-trichloro-silane dans le xylène ( $\approx 80/85$  % xylène). Laisser imprégner pendant plusieurs heures (environ une nuit).

Rinçage/ séchage : rincer le micromodèle au xylène, puis le sécher à l'azote.

Test : pour vérifier que le milieu est bien traité, on pose, à l'aide d'une seringue, une goutte d'eau sur le micromodèle.

La Figure 76 montre des images des gouttes d'eau posées en conditions ambiantes sur différentes plaques de verre. Les angles de contact ont été mesurés en utilisant un tensiomètre TRACKER (I.T Concept, France).



**Figure 76 : Gouttes d'eau posées et angles de contact air/eau pour différents états de surface - a) non traitée, b) traitée avec du brut, c) silanisée.**

Pour la plaque non traitée l'angle de contact entre la goutte posée et la surface est proche de  $0^\circ$ , pour la plaque traitée avec un brut asphalténique cet angle est de  $55^\circ$  et pour la plaque silanisée cet angle est proche de  $85^\circ$ . Ces mesures n'ont pas été obtenues en conditions de réservoir ni avec de l'huile cependant elles sont utilisées par leur simplicité de mise en oeuvre; elles permettent de tester l'efficacité du traitement de surface. Dans le cas du vieillissement avec le brut, on s'attend à trouver un angle de contact de l'ordre de  $135^\circ$  dans une configuration eau/huile. Dans le cas de la silanisation, des travaux précédents montrent que la mouillabilité à l'huile est complète (Araujo *et al.*, 1995).

Les angles de contact eau/air ne servent qu'à vérifier le traitement de façon simple, mais ces valeurs ne peuvent pas être extrapolées pour des autres couples de fluides. Dans un but de compréhension, les milieux non traités sont considérés comme mouillables à l'eau (WW), ceux traités par le silane comme mouillables à l'huile (OW), et ceux traités au brut comme étant de mouillabilité intermédiaire (IW)

Des efforts ont été faits pour reproduire une mouillabilité hétérogène à partir d'une silanisation sélective de certaines régions du micromodèle par une injection simultanée ou alternée eau-paraffine. Les régions qui sont saturées avec de la paraffine ne sont pas sujettes à la silanisation donc elles garderont leur mouillabilité initiale à l'eau. Ce type de traitement nous a posé plusieurs problèmes dus au caractère solide de la paraffine en conditions ambiantes :

- blocage de l'entrée ou de la sortie du micromodèle,
- blocage des tuyaux ou de la sortie de la cellule d'injection, etc.,
- distribution des zones protégées par la paraffine insatisfaisante.

#### 2.3.4 Dispositif expérimental (Robin et Shaiek, 2006)

Le PID (de l'anglais *Process Instrumental Diagram*) complet ainsi qu'un schéma de principe sont représentés dans les Figures 77 et 78 respectivement. Une vue générale du montage est représentée Figure 79.

Le principe de ce montage "*Micromodèle HP/HT*" comprend plusieurs parties distinctes constituées par:

- Une pompe volumétrique d'injection des fluides.
- Une étuve contenant cellules, robinetterie, clapets, régulateur.
- Une cellule de confinement contenant le micromodèle proprement dit.
- Un stéréo microscope permettant la visualisation agrandie des fluides contenus dans le micromodèle.
- Un dispositif de visualisation et d'acquisition d'images (caméra, photographie et enregistrement vidéo).
- Un PC assurant la commande des pompes et l'affichage des pressions et des températures.

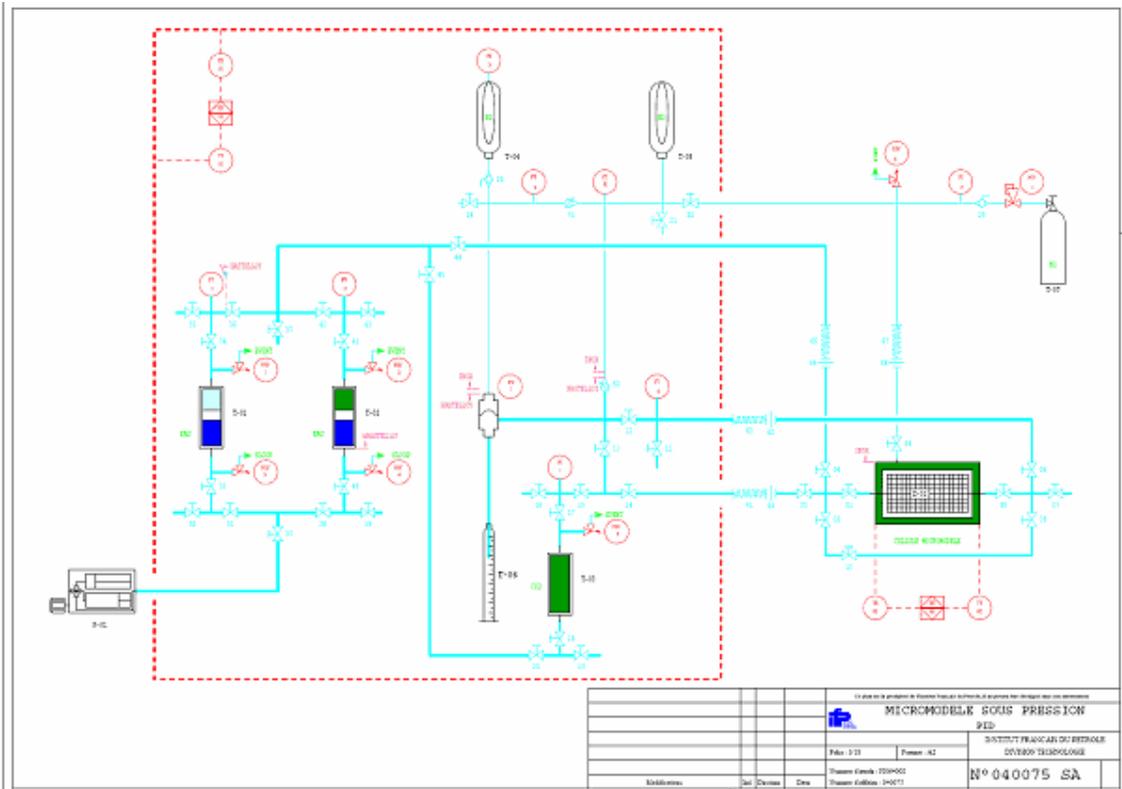


Figure 77 : PID du dispositif expérimental.

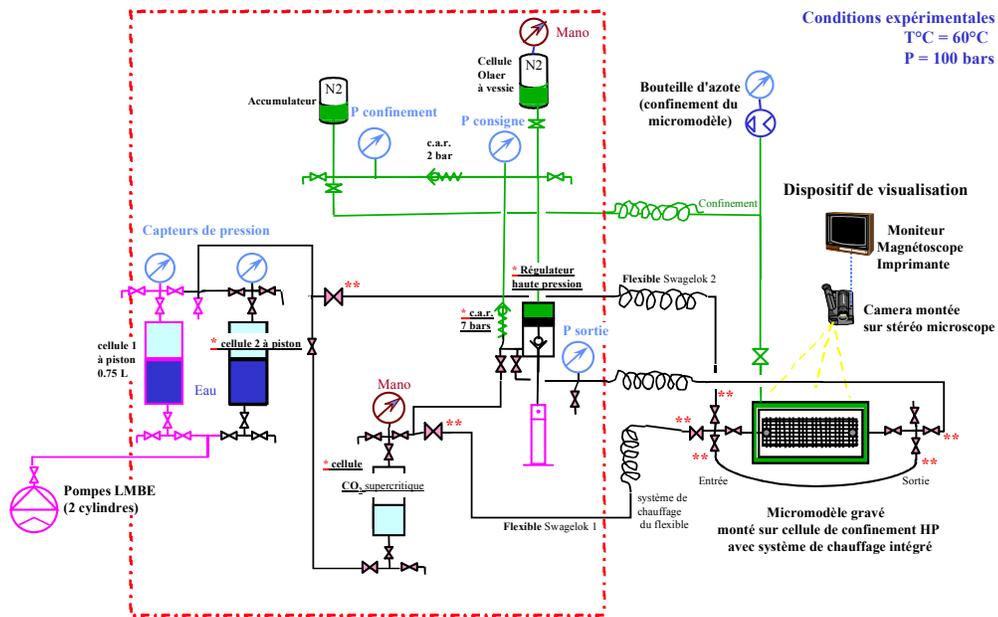


Figure 78 : Schéma du principe du montage.



**Figure 79 : Vue générale du montage.**

Les deux premiers éléments sont tout à fait classiques, et semblables à ce que l'on peut trouver dans toutes les expériences de déplacement sous pression et en température qui sont dans la littérature, hormis leur composition en Hastelloy rendue nécessaire par l'effet corrosif de la combinaison saumure- $\text{CO}_2$ . A l'intérieur de l'étuve deux cellules à piston sont destinées à stocker les fluides à injecter. Une troisième cellule va recevoir le  $\text{CO}_2$ . Il est simplement préparé par remplissage de cette dernière avec de la carboglace en conditions ambiantes. Les fluides sont injectés dans le micromodèle puis récupérés en sortie avant de passer par une vanne de laminage qui régule la pression de sortie à la valeur choisie. La ligne d'injection est thermostatée à l'aide d'une résistance chauffante, afin de maintenir les conditions thermodynamiques jusqu'à l'entrée du milieu poreux. Le micromodèle est en verre et par conséquent ne pourrait pas résister à une pression de pore trop élevée. Il est donc contenu dans une cellule de confinement qui le maintient sous une pression de confinement d'azote. La surpression est d'environ 2 bar.

La cellule de confinement (voir Figure 80) contenant le micromodèle est conçue pour pouvoir travailler jusqu'à 200 bar; elle est munie d'un système de chauffage intégré (avec bougies chauffantes) permettant des expériences à  $60^\circ\text{C}$ . Pour la transparence, deux hublots en saphir, l'un situé au dessus et l'autre en dessous du micromodèle permettant l'éclairage et la visualisation.



**Figure 80 : Cellule de confinement pour le micromodèle.**

### *2.3.5 Protocole expérimental*

Avant de commencer les expériences, les volumes morts du système d'injection du  $\text{CO}_2$  entre la sortie de la cellule du  $\text{CO}_2$  et la vanne de régulation ont été mesurés. Ceci est important pour anticiper les temps de saturation des lignes à l'entrée et à la sortie du micromodèle ainsi que les temps d'arrivée du  $\text{CO}_2$  dans le micromodèle. Pour chaque expérience les tubes et le micromodèle ont été saturés initialement à l'eau distillée en conditions ambiantes. Ensuite, le système a été mis en pression et en température avec un écart de 2 bar entre la pression de confinement du micromodèle et la pression de sortie du système. Le système est maintenu à la même pression et à la même température pendant plusieurs heures pour garantir l'équilibre thermodynamique du  $\text{CO}_2$  dans la cellule (une quantité d'eau suffisante a été mise dans cette cellule pour assurer la saturation du  $\text{CO}_2$  pour toutes les conditions de pression et de température de notre étude).

Une fois l'équilibre en pression et en température dans la cellule du  $\text{CO}_2$  atteint, on commence l'injection. Initialement cette injection se fait à travers la ligne de by-pass du micromodèle jusqu'au moment où on observe du gaz à la sortie de la vanne de laminage, ce qui nous permet d'assurer que les lignes de sortie de la cellule d'injection jusqu'à la sortie de la vanne de laminage sont saturées en  $\text{CO}_2$ , et que donc le fluide injecté dans le micromodèle sera uniquement du  $\text{CO}_2$ . Les mesures des volumes morts nous ont permis de calculer le débit nécessaire pour que le  $\text{CO}_2$  arrive dans le micromodèle dans des temps raisonnables. L'écoulement du  $\text{CO}_2$  ainsi que l'évolution d'une imbibition dans le cas d'une réinjection d'eau après une injection du  $\text{CO}_2$  sont enregistrées en format VHS.

Des expériences ont été faites entre 8 et 100 bar et entre 20 et 60 °C. Initialement quelques expériences ont été réalisées dans un micromodèle homogène mouillable à l'eau, WW, (non traité) dans l'objectif de mettre au point le fonctionnement du dispositif expérimental. Par la suite, un micromodèle hétérogène WW a été utilisé pour faire des expériences d'injection en phase gazeuse, liquide et supercritique. Une expérience pour chaque état thermodynamique a été conduite. Les mêmes expériences ont été réalisées avec les micromodèles traités avec du brut et ceux traités avec du silane.

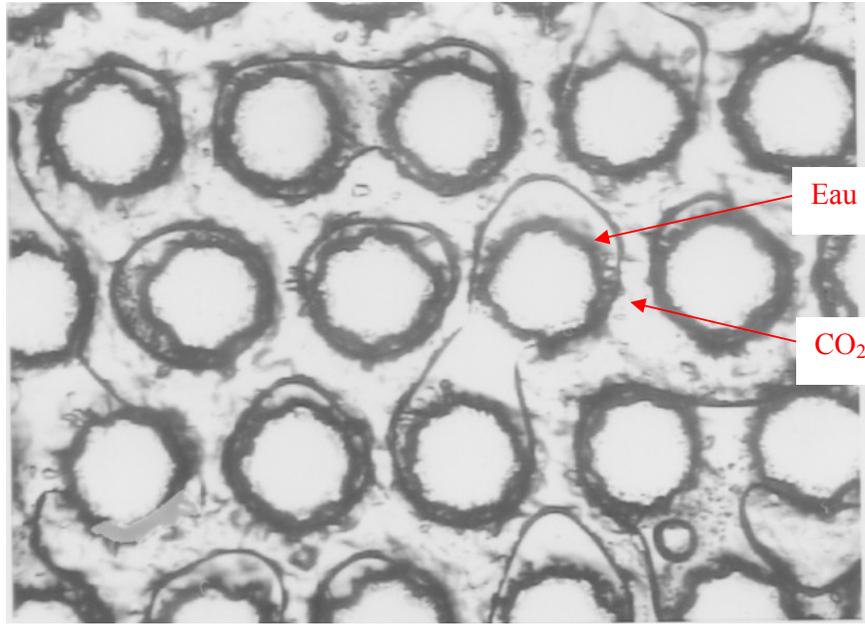
## 2.4 Résultats et Discussions

Le Tableau 7 présente les différentes conditions des expériences réalisées

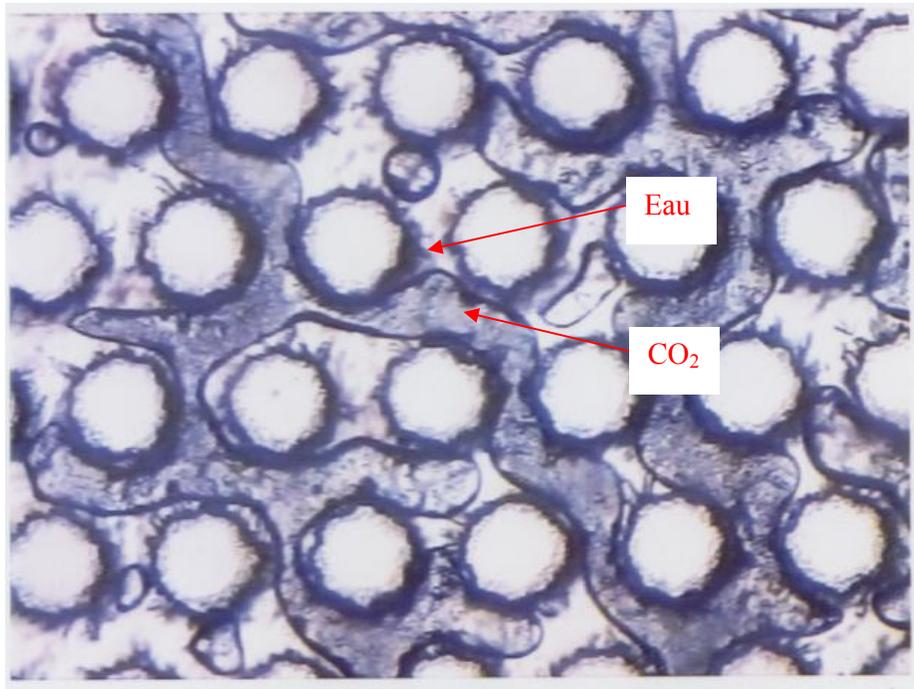
**Tableau 7 : Conditions expérimentales.**

Réseau des pores	Traitement	Mouillabilité	Pression (bar)	Température (°C)	Etat du CO <sub>2</sub>
Homogène	Non traité	WW	8,0	20,0	Gaz
Homogène	Non traité	WW	58,1	19,0	Gaz-Liq.
Homogène	Non traité	WW	99,2	60,0	Supercritique
Homogène	Non traité	WW	99,0	21,0	Liquide
Hétérogène	Non traité	WW	57,9	20,0	Gaz
Hétérogène	Non traité	WW	105,4	60,0	Supercritique
Hétérogène	Non traité	WW	100,0	23,0	Liquide
Hétérogène	Silanisation	OW	51,3	19,0	Gaz
Hétérogène	Silanisation	OW	100,0	60,0	Supercritique
Hétérogène	Silanisation	OW	100,0	23,0	Liquide
Hétérogène	Brut Asphalténique	IW	5,0	25,0	Gaz
Hétérogène	Brut Asphalténique	IW	60,0	25,0	Gaz
Hétérogène	Brut Asphalténique	IW	100,0	60,0	Supercritique
Hétérogène	Brut Asphalténique	IW	100,0	25,0	Liquide

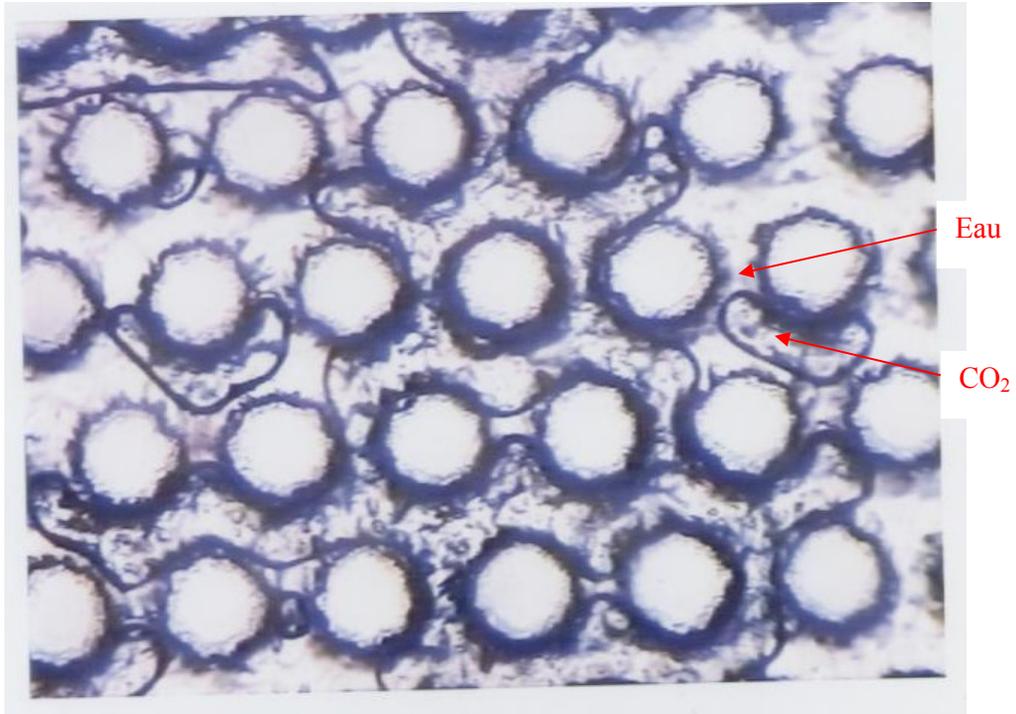
Les images des sections des micromodèles correspondant aux expériences mentionnées au Tableau 7 sont présentées ci-après.



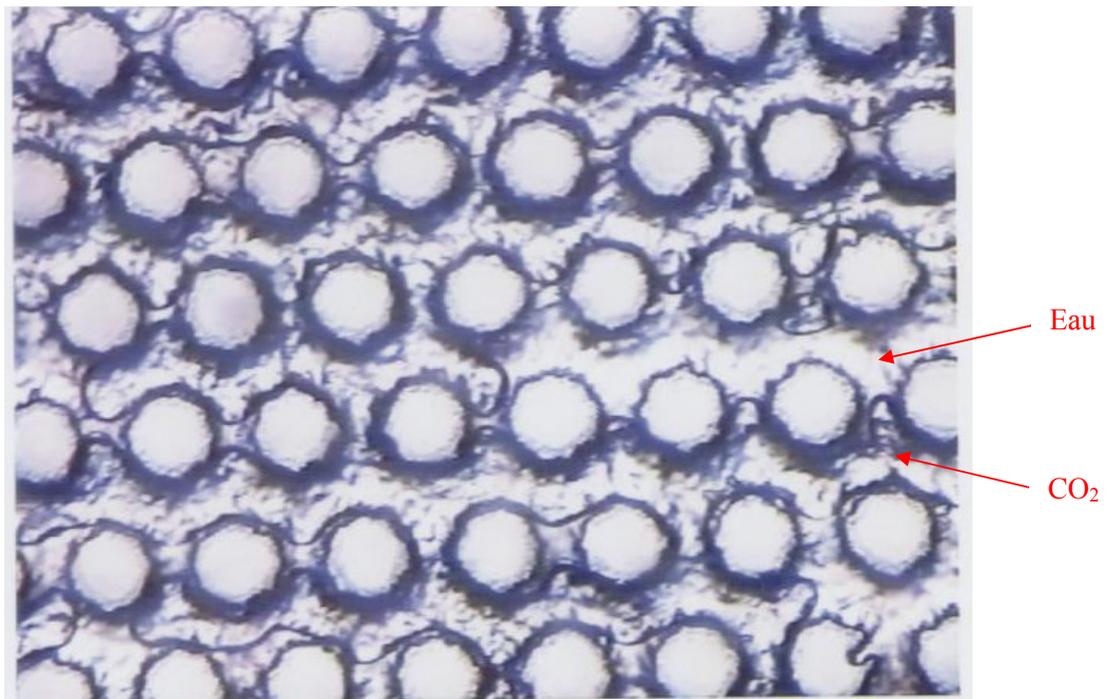
**Figure 81 : Micromodèle homogène WW. P = 8 bar, T = 20 °C.**



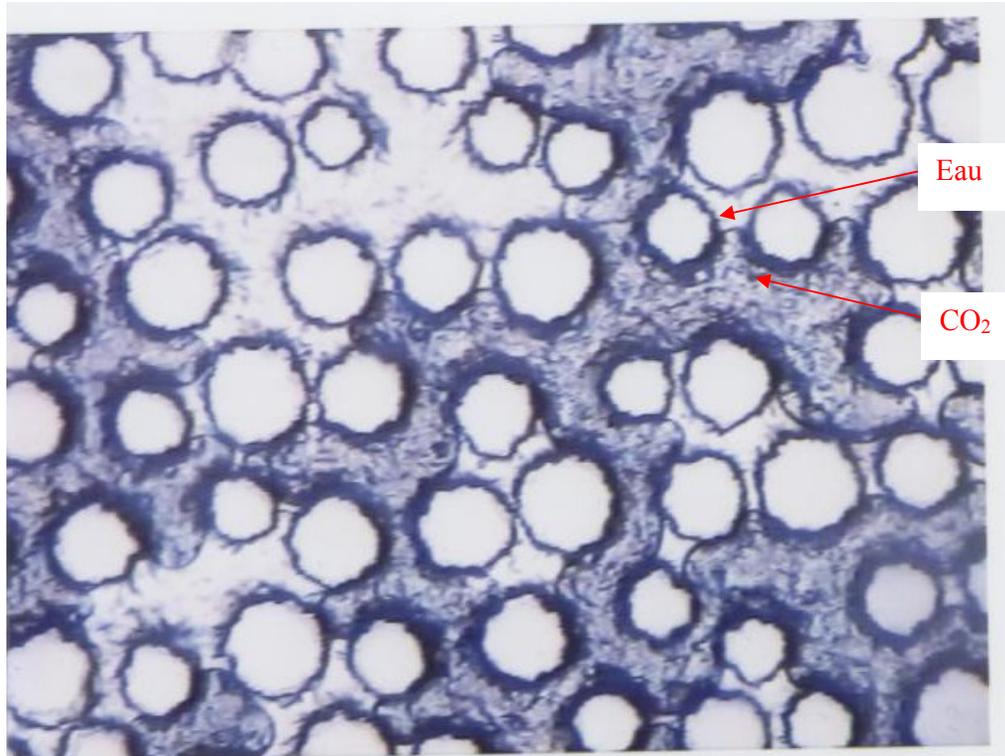
**Figure 82 : Micromodèle homogène WW. P = 58 bar, T = 19 °C.**



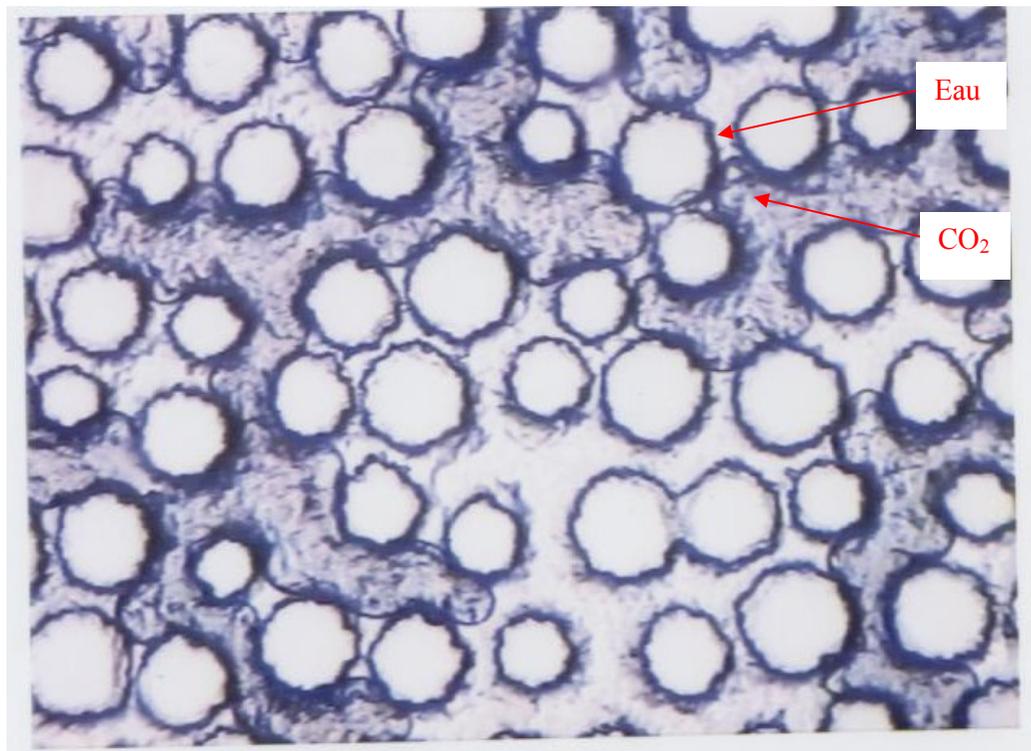
**Figure 83 : Micromodèle homogène WW. P = 99,2 bar, T = 60°C.**



**Figure 84 : Micromodèle homogène WW. P = 99 bar, T = 21°C.**



**Figure 85 : Micromodèle hétérogène WW. P = 57,9 bar, T = 21°C.**



**Figure 86 : Micromodèle hétérogène WW. P = 105,4 bar, T = 60°C.**

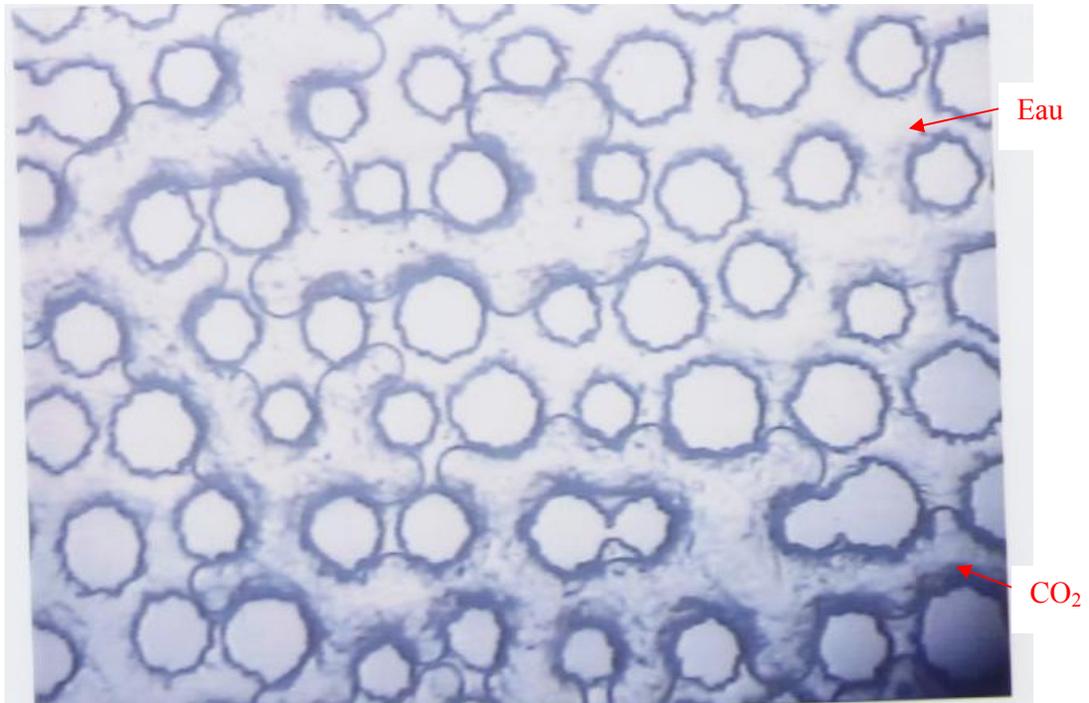


Figure 87 : Micromodèle hétérogène WW. P = 100 bar, T = 23°C.

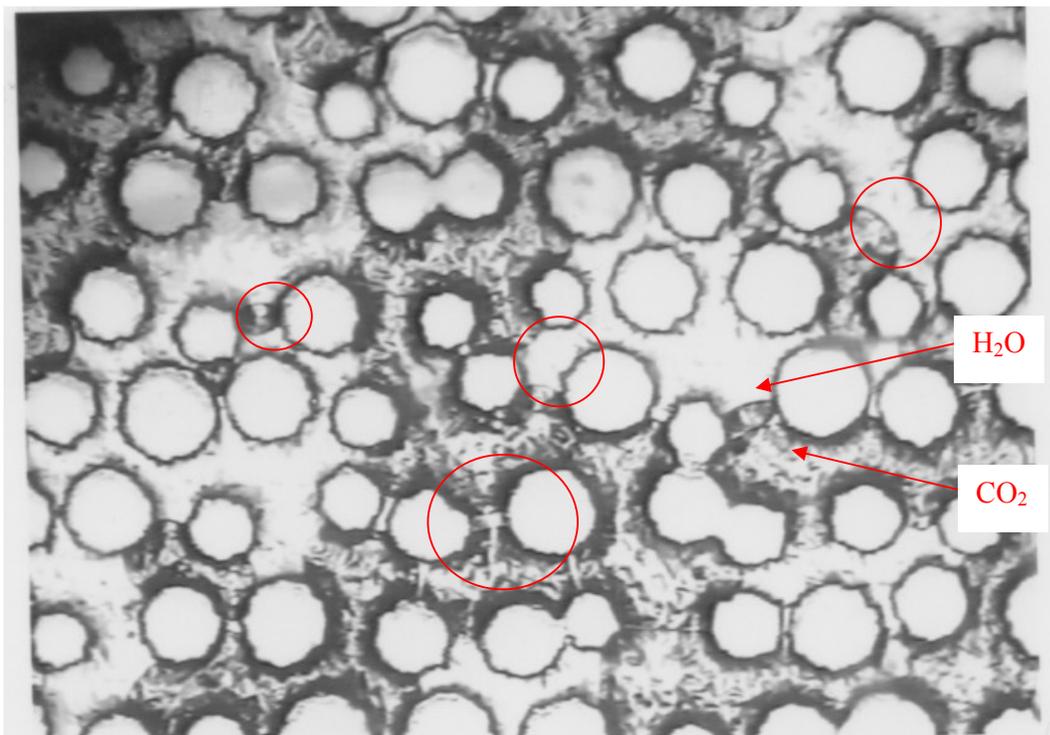
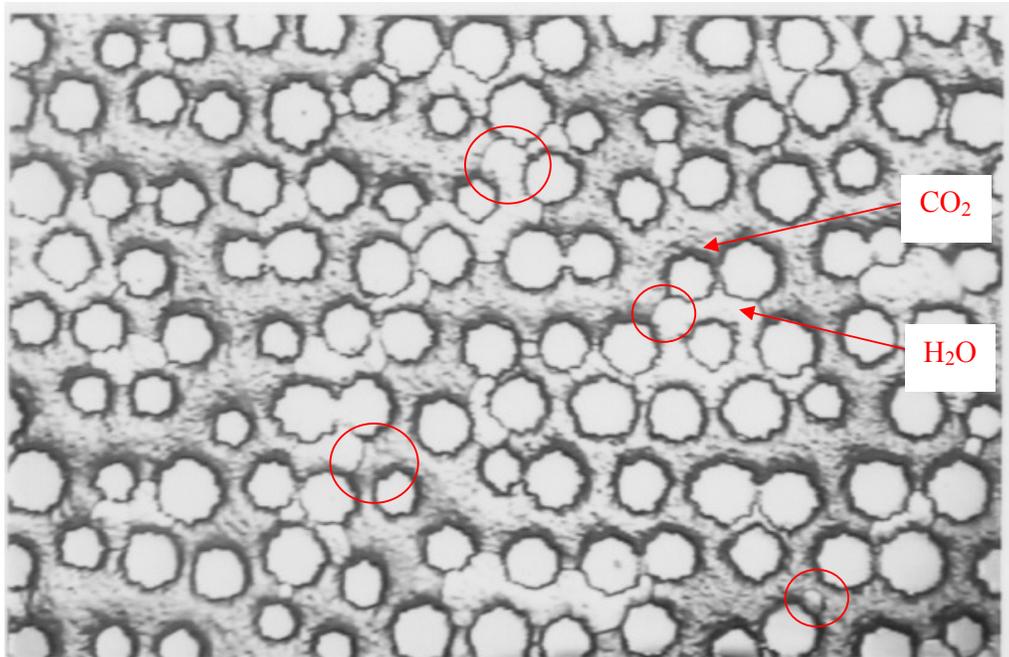
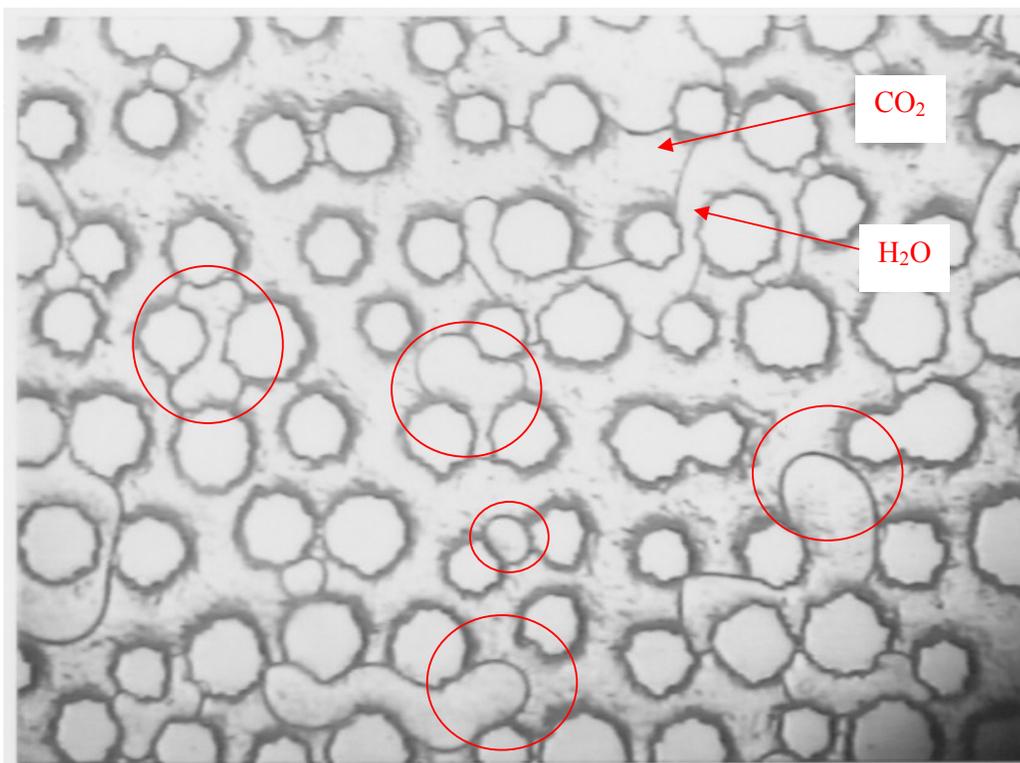


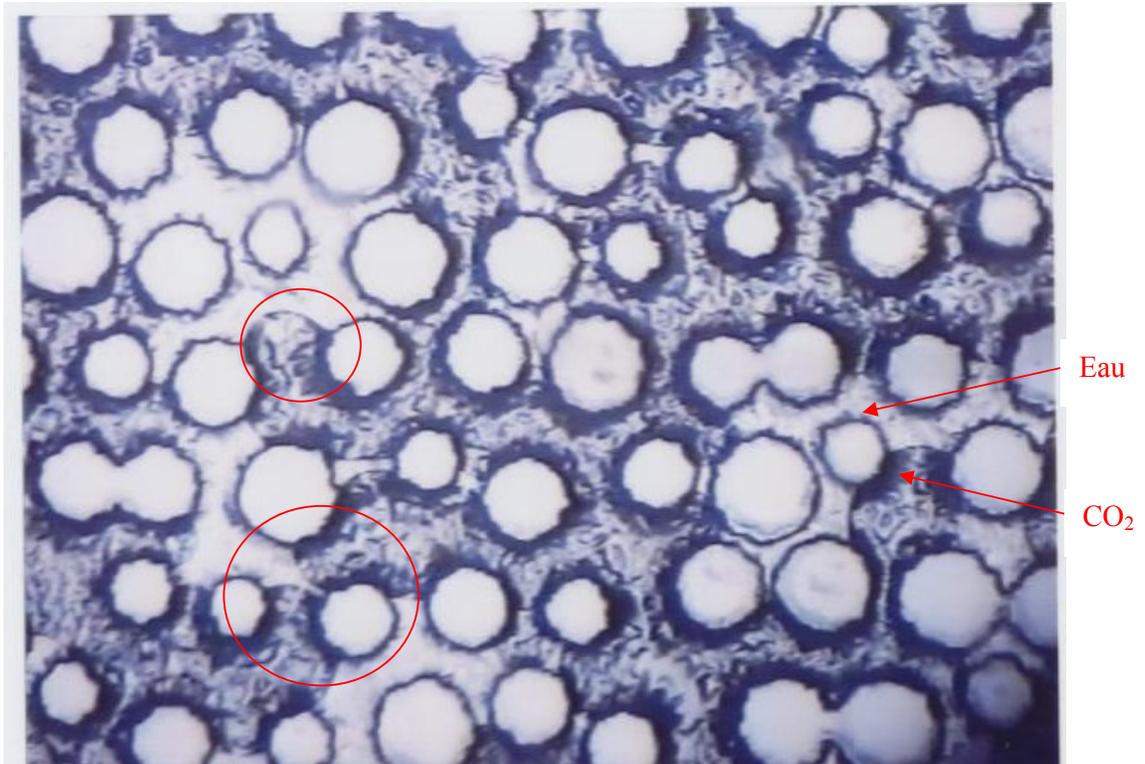
Figure 88 : Micromodèle hétérogène OW silanisé. P = 51,3 bar, T = 19°C.



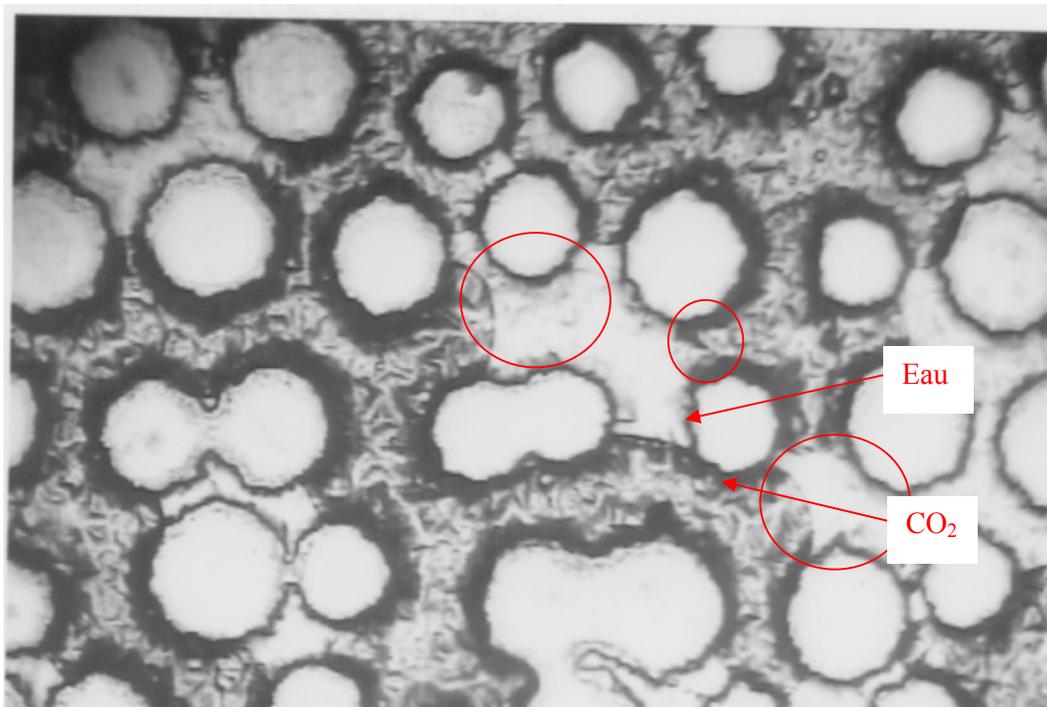
**Figure 89 : Micromodèle hétérogène OW silanisé. P = 100 bar, T = 60°C.**



**Figure 90 : Micromodèle hétérogène OW silanisé. P = 100 bar, T = 20°C.**



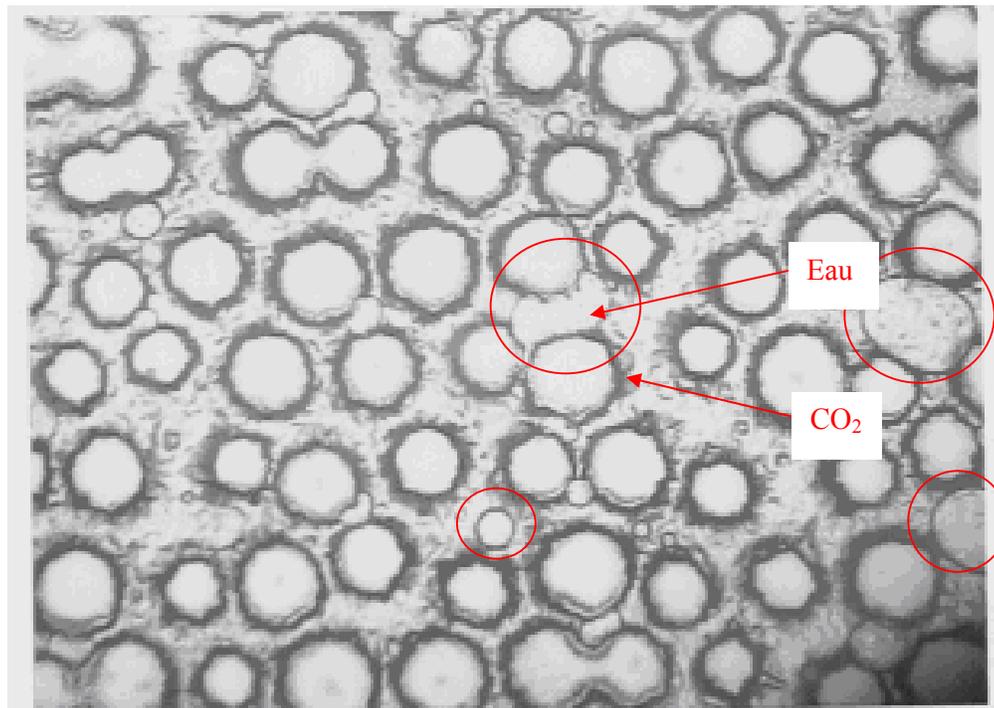
**Figure 91 : Micromodèle hétérogène IW saturé brut. P = 5 bar, T = 25°C.**



**Figure 92 : Micromodèle hétérogène IW saturé brut. P = 60 bar, T = 25°C.**



**Figure 93 : Micromodèle hétérogène IW saturé brut. P = 100 bar, T = 60°C.**



**Figure 94 : Micromodèle hétérogène IW saturé brut. P = 100 bar, T = 25°C.**

### 2.4.1 Milieux mouillables à l'eau

Les expériences avec des micromodèles homogènes et hétérogènes mouillables à l'eau (de la Figure 81 à la Figure 87), montrent que pour une pression très basse il existe des films d'eau d'épaisseur importante à la surface du solide. Quand on augmente la pression, on observe que ces films deviennent de plus en plus minces et même que dans certaines régions du réseau poreux il n'est plus possible de les observer avec notre dispositif, ce qui ne veut pas dire qu'ils n'existent plus. Ce type d'évolution de l'épaisseur des films sur la surface solide est directement lié à l'affinité relative de l'eau et du CO<sub>2</sub> pour le substrat (verre). L'estimation de cette affinité n'est pas simple du fait du nombre important de paramètres physiques et chimiques impliqués (énergie de surface, constantes de Hamaker, potentiels, etc.) et de l'absence de valeurs expérimentales disponibles.

Le modèle développé par Chiquet (2006) présenté dans la section 2.2.5 de ce rapport indique une réduction des épaisseurs de films ce qui est cohérent avec les résultats publiés par le même auteur sur la diminution de la mouillabilité à l'eau pour deux substrats de silice en pression. Ces résultats sont cohérents avec la diminution de l'épaisseur et l'écoulement par film qu'on visualise dans nos expériences en micromodèles. Ce comportement est dû principalement à une réduction drastique du pH grâce à la dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau. Cette acidification réduit la contribution de la double couche électrique sur la pression de disjonction vers des valeurs négatives, ce qui a tendance à amincir les films et les rendre plus instables, jusqu'à la rupture. Néanmoins, dans le cadre des expériences en micromodèle on n'observe pas un changement significatif de l'angle des interfaces eau/CO<sub>2</sub> qui permettrait de dire qu'il y a vraiment un changement de mouillabilité. En revanche, au contraire de Chiquet (2006) on observe toujours des interfaces qui indiquent une mouillabilité franche à l'eau.

Pour les raisons présentées à la section 2.2.5 de ce rapport, on considère que l'utilisation de l'approche DLVO permet d'évaluer le comportement des films pour différentes conditions de pression, température ou pour différentes surfaces; pourtant cette approche ne doit pas être considérée comme prédictive. Les résultats qu'on vient de présenter ainsi que ceux qui vont être présentés au chapitre suivant montrent très clairement que pour un milieu poreux (silice ou calcaire) originalement mouillable à l'eau, la présence d'eau et du CO<sub>2</sub> en pression et température ne se traduisent pas par un changement vers un milieu de mouillabilité intermédiaire au contraire des résultats de Chiquet *et al.* (2004). Cependant, il est important de remarquer que les substrats ne sont pas exactement les mêmes et qu'il pourrait y avoir un effet d'échelle : dans cette étude on travaille à l'échelle du pore alors que Chiquet *et al.* (2004) travaillaient à l'échelle microscopique.

En ce qui concerne la rugosité des micromodèles, on voit clairement qu'elle est très marquée, aussi bien dans les micromodèles homogènes et hétérogènes. Le cas idéal du solide parfaitement lisse est dans la pratique relativement rare. Dans le cas d'un changement des conditions de mouillage, soit par les conditions thermodynamiques soit à partir d'un traitement de surface; la rugosité a pour effet que ce changement soit encore plus important que ce qu'on observerait avec une surface lisse (Briant, 1989). Néanmoins, la rugosité ne peut pas être la cause d'un changement des conditions de mouillage. Wenzel (1936) a montré qu'avec un solide rugueux, l'angle de contact réel,  $\theta_r$ , du liquide sur le solide rugueux pouvait être relié à l'angle de contact théorique,  $\theta_0$ , du liquide sur le solide

parfaitement lisse, véritablement représentatif des interactions solide-liquide, par la relation suivante:

$$r = \frac{\cos \theta_r}{\cos \theta_0} \quad r \geq 1 \quad (2.16)$$

où  $r$  est le rapport entre l'aire de l'interface solide-liquide réelle et l'aire géométrique apparente à cette interface. Le rapport de cosinus devant être supérieur ou égal à 1, on en déduit les inégalités suivantes:

$$\theta_r < \theta_0 < \frac{\pi}{2} \quad (2.17)$$

$$\theta_r > \theta_0 > \frac{\pi}{2} \quad (2.18)$$

Dans nos expériences on utilise seulement deux micromodèles, un homogène et un hétérogène. Les différences observées en utilisant un même micromodèle ne peuvent pas être attribuées à la rugosité. Par contre si on compare les résultats obtenus avec des micromodèles homogènes et ceux obtenus avec des micromodèles hétérogènes il peut y avoir un léger effet de la rugosité, cependant cet effet ne semble pas être important. De plus, le fait d'avoir travaillé avec des micromodèles de rugosité importante se rapproche plus des conditions de réservoir que le cas d'une surface lisse. Ceci, est un des objectifs de cette étude.

#### 2.4.2 Milieux mouillables à l'huile et de mouillabilité intermédiaire

Les résultats obtenus avec les micromodèles silanisés et avec ceux qui ont été vieillis avec une huile asphalténique sont assez similaires, raison pour laquelle ils ont été rassemblés dans une même section. Pour des basses pressions, c'est-à-dire, avec du  $\text{CO}_2$  à l'état gazeux, c'est encore l'eau qui se comporte comme le fluide mouillant. Ceci est conforme avec l'hypothèse couramment admise de considérer la phase gaz comme le fluide non mouillant même si la surface est hydrophobe ou mouillable à l'huile. Dans les Figures 88, 91 et 92 on observe que la surface est préférablement mouillable à l'eau ; pourtant, pour certaines interfaces, on a observé un angle de contact (à l'interface) proche de  $90^\circ$ , donc dans certaines régions, la surface n'a pas d'affinité particulière pour aucun des fluides présents. Néanmoins, il existe un nombre important d'interfaces (cercles rouges) qui montrent que la surface est préférentiellement mouillable à l'eau en présence des fluides en question. De plus, dans cette expérience on n'a pas observé de film d'eau sur la surface comparable à ceux observés pour les milieux non traités aux mêmes conditions P et T.

Pour les expériences faites à haute pression (100 bar) on observe une distribution des phases complètement différente (Figures 89, 93 et 94). Lorsque le  $\text{CO}_2$  est à l'état liquide ou supercritique, on observe que c'est le  $\text{CO}_2$  qui mouille préférentiellement la surface. Si on compare les expériences faites à  $60^\circ \text{C}$  (supercritique) avec celles faites aux environs de  $20^\circ \text{C}$  (liquide) on observe que ce comportement est plus marqué à basse température. Dans la Figure 94, l'eau se présente même sous la forme d'une phase dispersée.

L'interprétation de ces résultats à partir de la pression de disjonction est beaucoup plus approximative que dans le cas des micromodèles non traités. Pour le milieu mouillable à l'eau on est parti du principe qu'il existe trois phases continues (Figure 53). Dans le cas des milieux traités le milieu substrat n'est pas nécessairement continu. De plus, il y a une influence de la silice qui pourrait difficilement être prise en compte. Dans le cas où on considère que le substrat soit continu (par exemple une couche continue d'asphaltènes) on pourrait calculer la contribution des forces de type London-van der Waals sans beaucoup de difficulté mais en faisant les mêmes hypothèses que Chiquet (2006) pour prendre en compte l'altération de la surface. De même, la contribution de la double couche électrique serait difficilement calculable par un modèle analogue à celui de Chiquet (2006) parce qu'on ne dispose pas des valeurs des potentiels zêta représentatives de notre système. Ces valeurs sont indispensables pour faire ce type de calcul. De plus, on ne dispose pas des valeurs d'angle de contact pour ce système ou un système analogue aux mêmes conditions de pression et température qui permettraient de valider ce calcul.

En ce qui concerne la rugosité, dans ces expériences on a utilisé un micromodèle pour chaque cas (OW et IW) donc la rugosité est restée constante (pas de réaction avec le milieu). Comme on l'a mentionné antérieurement, la rugosité peut faire que l'altération de la mouillabilité soit plus marquée, pourtant l'évolution qu'on a observée dans nos expériences vers un milieu mouillable au CO<sub>2</sub> aux fortes pressions, n'est pas liée à la rugosité.

Il est important de mentionner que des traitements comme la silanisation ou le vieillissement avec un brut lourd ne conduisent pas toujours à un changement effectif et homogène de la mouillabilité de la totalité d'un micromodèle. Il peut y avoir certaines régions du micromodèle où le traitement n'a pas été effectif. Ceci peut expliquer pourquoi dans certaines images de nos expériences on observe une interface qui indique une affinité franche à l'eau ou à l'huile et dans d'autres images il est difficile de déterminer l'affinité du solide par rapport aux fluides présents dans le milieu poreux.

## 2.5 Conclusions

Ce chapitre a présenté des expériences en micromodèles à mouillabilité contrôlée pour étudier qualitativement la distribution des fluides dans un système saumure-eau en milieu poreux. Le concept de pression de disjonction (théorie DLVO) a été utilisé pour expliquer les observations faites expérimentalement. De cette étude nous tirons les conclusions suivantes:

1. Pour un milieu homogène avec une mouillabilité franche à l'eau, silice dans notre cas, et un système CO<sub>2</sub>-eau, il existe des films d'eau autour des pores; ce qui montre que la phase eau est toujours la phase mouillante pour la gamme de pression et température de notre étude. Pour des faibles pressions la phase CO<sub>2</sub> peut se trouver dispersée. Pour de plus fortes pressions, ces films d'eau deviennent de plus en plus minces. De même, les fortes pressions favorisent une meilleure distribution du CO<sub>2</sub> dans le milieu poreux.
2. Pour un milieu hétérogène avec une mouillabilité franche à l'eau et un système eau-CO<sub>2</sub> on observe aussi des films d'eau autour des pores. Pour des fortes pressions ces

films sont plus difficiles à observer à cause de leur très faible épaisseur. On n'observe pas de différences importantes avec la température. Les films observés sont plus minces que ceux obtenus en milieu homogène.

3. La réduction de l'épaisseur des films avec la pression est cohérente avec des travaux précédents sur le comportement de l'angle de contact eau-CO<sub>2</sub>. Cette réduction peut-être attribuée à des effets de double couche électrique, par la pression de disjonction. Néanmoins, pour les conditions thermodynamiques étudiées, on n'observe pas un changement de mouillabilité important autour des pores et au niveau des interfaces, donc on considère que le milieu a toujours une mouillabilité franche à l'eau.
4. Pour un milieu de mouillabilité intermédiaire ou de mouillabilité franche à l'huile à basse pression l'eau est le fluide mouillant. Néanmoins, cette observation ne se fait qu'à partir des interfaces parce qu'il n'était plus possible d'observer des films d'eau autour des pores. Ceci, ne veut pas dire que ces films n'existent pas mais qu'à l'échelle de notre étude ils ne sont plus observables.
5. Pour un milieu de mouillabilité intermédiaire ou de mouillabilité franche à l'huile à forte pression (100 bar), le CO<sub>2</sub> est le fluide mouillant. De plus, une faible température favorise ce comportement et défavorise la connectivité de la phase eau dans le milieu. Ce comportement ne peut pas être expliqué à partir de la pression de disjonction à cause de la méconnaissance de certains paramètres. Ces modèles ne sont toutefois pas entièrement prédictifs donc leur utilisation avec des paramètres mal connus ou des approximations est très délicate.



### **3 Écoulement du CO<sub>2</sub> en milieu poreux: Propriétés Capillaires et Perméabilités Relatives**



*Dans ce troisième chapitre, on présente des tests de déplacement pour l'étude des propriétés polyphasiques, propriétés capillaires et perméabilités relatives, à l'échelle de Darcy. Cette étude a été réalisée pour différentes conditions de mouillabilité et dans des conditions représentatives d'une opération de stockage dans un aquifère. Pour cela, on a utilisé l'approche hétérogène pour interpréter les expériences. Cette approche couple les mesures locales de saturation à partir de mesures d'absorption de rayons X et le calage historique obtenus à partir de simulations numériques. On a utilisé le simulateur compositionnel de réservoirs COORES développé à l'IFP. Une partie de ce chapitre est consacrée au développement d'un modèle qui permet de simuler une injection de CO<sub>2</sub> dans des conditions variées de stockage (même roche mais conditions différentes en terme de pression, température et salinité) avec un jeu unique de paramètres. Ceci constitue une source d'informations importante pour tout ce qui concerne la modélisation du stockage du CO<sub>2</sub> dans des aquifères salins profonds. Dans les deux parties de ce chapitre nous présentons des résultats obtenus à une grande échelle, proche de celle du réservoir, en concordance avec ceux présentés dans les deux chapitres précédents.*

### **3.1 Introduction**

Bien que notre étude soit centrée sur le stockage du CO<sub>2</sub> dans des aquifères salins profonds, nous nous intéressons aussi au stockage dans les réservoirs pétroliers qui présentent un fort potentiel pour des raisons économiques. C'est pour cette raison qu'une partie importante de la recherche bibliographique présentée au début de cette thèse est consacrée aux propriétés interfaciales des systèmes eau-huile-CO<sub>2</sub> en conditions miscibles. Nous présentons ici une introduction rapide aux déplacements miscibles dont la bibliographie est présentée en annexe D.

Deux fluides sont miscibles quand ils peuvent être mélangés dans n'importe quelle proportion et que tous les mélanges restent monophasiques. C'est le cas de l'essence et du kérosène, deux fluides miscibles en toutes proportions qui ne présentent pas d'interface et par conséquent pas d'IFT entre ces fluides (Stalkup, 1992). En aucun cas la miscibilité ne peut avoir lieu entre l'eau (ou la saumure) et le CO<sub>2</sub> aux conditions de stockage dans un aquifère. Même pour de très fortes profondeurs (fortes pressions), Chiquet *et al.* (2007) montrent que la tension interfaciale eau-CO<sub>2</sub> reste significative.

Les écoulements polyphasiques en milieu poreux sont d'une grande importance pour les procédés de récupération améliorée du pétrole et pour les opérations de stockage de CO<sub>2</sub>. Selon Dullien (1992), on parle d'écoulements immiscibles quand deux ou plusieurs phases fluides sont présentes dans le milieu poreux séparées entre elles par des interfaces. Les écoulements polyphasiques en milieu poreux sont normalement décrits à partir de la loi de Darcy généralisée avec des relations de perméabilités relatives et de pressions capillaires (Øren & Pinczewski, 1995).

#### *3.1.1 Pourquoi est-il nécessaire de modéliser les opérations de stockage du CO<sub>2</sub>?*

Les opérations de stockage du CO<sub>2</sub> seront possibles si l'existence de sites favorables et de forte capacité sont bien identifiés et garantissent la sécurité et un stockage au moindre coût (Imbus *et al.*, 2006). Il est donc indispensable de pouvoir prédire le comportement d'une

opération dans le court, moyen et long terme. Il est possible de s'appuyer sur une expérience non négligeable acquise dans l'industrie pétrolière et l'hydro(géo)logie. Cependant, cette expérience correspond à une échelle de temps inférieure à celle du stockage du CO<sub>2</sub>.

Dans ce contexte, la modélisation du comportement du stockage du CO<sub>2</sub> est encore plus importante que dans les domaines mentionnés ci-dessus. Cette modélisation doit traiter les différents mécanismes de piégeage du CO<sub>2</sub> dans l'aquifère : piégeage capillaire, dissolution et minéralisation. De plus, ces modèles doivent être capables d'estimer les possibilités de fuite du site de stockage en prenant en compte une législation peu claire et qui évolue en parallèle avec la technologie, Hepple et Benson (2004) ont conclu que si les débits de fuite sont inférieurs à 0,01% par an (équivalent à 90% de rétention en 1000 ans), le stockage géologique pourrait être considéré comme un moyen efficace de réduction des gaz à effet de serre. D'autres (Ha-Duong et Keith, 2003; Herzog *et al.*, 2003) suggèrent de plus faibles contraintes pour garantir une application plus large.

La construction de modèles géologiques ainsi que la simulation du déplacement et du piégeage du CO<sub>2</sub> est toutefois un challenge avec les outils actuels. Ces outils ont été conçus principalement pour l'exploration et la production du brut et du gaz. Alors que des efforts considérables sont consentis dans le domaine de la R&D et du développement de code pour la simulation du couplage entre l'écoulement multiphasique, la géochimie, les échanges entre phases et la géomécanique, il y a un manque important de données physico-chimiques. Par exemple: 1) Le piégeage capillaire est cité comme un mécanisme majeur, pourtant il y a dans la littérature peu de données de perméabilité relatives spécifiquement obtenues pour le CO<sub>2</sub>. Le piégeage capillaire ne dépend pas que des  $k_r$  (qui conditionne le déplacement) mais aussi de  $P_c$ . Le manque est général pour toutes les propriétés multiphasiques; 2) la minéralisation est citée comme un mécanisme de piégeage à long terme, pourtant la cinétique de la précipitation minérale est très mal connue. Il faut ajouter à ce type d'exemple les incertitudes liées aux différents paramètres et à la simulation numérique de réservoirs.

### 3.1.2 Mesures des propriétés pétrophysiques

Les perméabilités relatives,  $k_r$ , ainsi que les pressions capillaires,  $P_c$ , sont des facteurs clé pour l'évaluation et la prédiction de l'évolution d'une opération de stockage ou de la récupération dans un champ de brut ou de gaz. Des courbes représentatives sont habituellement obtenues par des techniques SCAL (de l'anglais *Special Core Analysis Laboratory*), qui permettent l'obtention de données les plus proches possibles des conditions de réservoir. Ces conditions sont principalement les conditions thermodynamiques (pression et température), la nature des fluides (saumure synthétique du réservoir, huile), saturation initiale ( $S_{wi}$ ) et la mouillabilité *in-situ*. Une synthèse détaillée de ces techniques et de leur application à la caractérisation des réservoirs a été faite par Honarpour (2006).

Les perméabilités relatives sont habituellement obtenues à partir d'expériences avec des échantillons de roche, en utilisant la méthode stationnaire (SS, de l'anglais *Steady State*) ou la méthode non stationnaire (USS, de l'anglais *Unsteady State*). Il est aussi possible d'utiliser la technique de centrifugation, mais pas complètement en conditions de réservoir (Ruth, 1997; Chardaire-Rivière *et al.*, 1992). Quelle que soit la méthode choisie, les

résultats expérimentaux doivent être interprétés avec les courbes de Pc. Virnosky *et al.* (1998) proposent une méthode analytique pour corriger les données de Pc obtenues avec la méthode SS. Cependant, des simulations numériques sont nécessaires pour la méthode SS et pour la méthode USS parce qu'il n'existe pas de solution analytique complète. Les courbes de kr peuvent être optimisées avec le calage historique des données expérimentales, si la courbe de Pc est connue (à l'aide d'une autre expérience) ou les courbes de kr et de Pc peuvent être optimisées simultanément (Chardaire-Rivière *et al.*, 1992b; Helset *et al.*, 1998).

Récemment, Lombard *et al.* (2002) ont montré qu'il est possible d'utiliser la méthode semi-dynamique pour déterminer les courbes de Pc et de kr, en condition de réservoir et pour n'importe quel type de mouillabilité. Le principe de cette méthode est basé sur l'équilibre entre la pression capillaire et la perte de charge par forces visqueuses. L'échantillon est placé dans une cellule sans aucune membrane semi perméable. Pendant l'expérience, un fluide est injecté dans l'échantillon et l'autre vient lécher la sortie de l'échantillon. Un séparateur est utilisé pour mesurer la production de fluide. Les profils de saturations locales peuvent être mesurés par différentes techniques. L'état stationnaire est atteint si à l'entrée et à la sortie la pression et les profils de saturation sont constants. Pour chaque état stationnaire la pression capillaire et la perméabilité relative de la phase injectée sont déterminées à l'entrée du milieu poreux. Le kr de la phase déplacée peut être obtenu par calage historique du signal transitoire de la perte de charge. Le principal avantage de cette méthode est de pouvoir déterminer toute la courbe de Pc (drainage spontané et forcé, et imbibition spontanée et forcée) en condition de réservoir, dans un même dispositif expérimental.

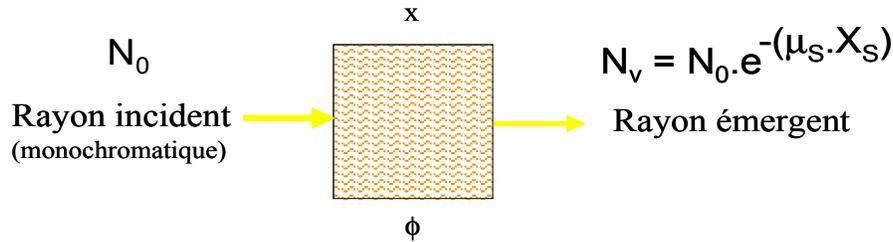
Dans notre étude, on a utilisé un dispositif expérimental couramment utilisé pour la méthode semi-dynamique. L'intérêt d'utiliser ce dispositif se base sur la possibilité de faire des mesures locales de saturation à partir de l'absorption de rayons X. Les expériences réalisées dans ce dispositif correspondent aux expériences classiques d'injection de gaz dans des échantillons de roche, pour différents paliers d'injection, jusqu'à l'état stationnaire. L'utilisation des mesures locales ajoute à l'état stationnaire la stabilisation des profils de saturation et nous permet d'obtenir plus d'information sur les propriétés polyphasiques étudiées.

### 3.1.3 Le principe des mesures par rayons X

Dans le dispositif expérimental utilisé pour cette thèse les mesures locales de saturation se font avec des générateurs et détecteurs de rayons X. Les caractéristiques de la technique d'absorption de rayons X qui expliquent son utilisation sont les suivantes:

- non destructive,
- localisée,
- extérieure au milieu poreux,
- rapide,
- sélective,

Cette technique se base sur la loi de Beer-Lambert pour un milieu poreux. Pour un milieu poreux vide cette loi est représentée de la manière suivante:



**Figure 95 : Atténuation d'un rayonnement  $x$  par une milieu poreux suivant la loi de Beer-Lambert. Lombard (2005).**

où  $\phi$  est la porosité,  $\mu$  est le coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $N_0$  est le nombre de photons à l'entrée,  $N_v$  est le comptage à la sortie,  $x$  est la largeur maximale de l'échantillon et  $X_s$  est l'épaisseur équivalente de la phase solide et est donnée par la relation suivante :

$$X_s = x \cdot (1 - \phi) \quad (3.1)$$

Pour le calcul de la porosité, il est nécessaire d'avoir deux comptages de calibration (par exemple : milieu vide et milieu saturé 100% avec un fluide) et une valeur moyenne de  $\mu$ . Dans le cas de la saturation, ce calcul est un peu plus compliqué. Il a besoin de deux comptages de calibration (par exemple : un profil avec 100% fluide 1 et un autre avec 100% fluide 2) et un profil de  $N_{12}$  (diphase fluide 1 et 2) à la saturation souhaitée. La validité de la loi d'adsorption (Beer-Lambert) dépend des conditions suivantes:

- Faisceau parallèle de faible section
- Faisceau avec une bande d'énergie étroite
- Linéarité de  $\ln(N)$  avec la saturation

### 3.1.4 Interprétation des expériences

#### Pourquoi utiliser les mesures locales?

A partir des profils de porosité on peut optimiser la sélection des échantillons. Ils permettent de mieux évaluer l'homogénéité, les phénomènes d'invasion et la fracturation dans un échantillon. Les profils de saturations améliorent la compréhension et la quantification des écoulements. Ils permettent de connaître la distribution des fluides en statique et les comportements dynamiques tels que la forme des fronts et les effets d'extrémité; ils permettent aussi de valider des valeurs moyennes. Ce type de mesures permet aussi de valider les modèles et d'identifier des paramètres pétrophysiques tels que les courbes de  $k_r$  et de  $P_c$ .

L'utilisation des profils locaux de saturation permet d'améliorer l'interprétation des tests de déplacement en prenant en compte des effets de pression capillaire pendant la détermination de la perméabilité relative (Egermann et Lenormand, 2005). Différents auteurs (par exemple Courtial et Ghalimi, 2000) montrent que les données de saturation locale améliorent significativement la détermination des courbes de  $k_r$  et  $P_c$ , spécialement aux faibles saturations du fluide injecté.

## Techniques de changement d'échelle dans l'ingénierie de réservoirs

Les modèles géologiques avec des millions de mailles, fournissent souvent des descriptions assez détaillées qui prennent en compte toutes les complexités et les hétérogénéités du réservoir. Malheureusement, les simulations de réservoir ne peuvent pas utiliser avec des maillages aussi fins pour des raisons de temps de calcul. En conséquence, des techniques de changement d'échelle sont nécessaires pour réduire le temps de calcul. La méthode conventionnelle consiste à grossir le maillage et à faire un changement d'échelle statique, avant de faire la simulation de réservoir. Cependant, ceci peut conduire à des erreurs significatives, principalement liées à une estimation moyenne de la saturation. Le principe de la méthode de maillage double (DMM, de l'anglais *Dual Mesh Method*) est de résoudre l'équation de la pression avec un maillage plus grossier, et l'équation de la saturation avec un maillage plus fin. Postérieurement, les données de pressions sont interpolés sur un maillage plus fin, de façon à mieux reproduire l'évolution du profil de saturation (Guerillot et Verdière, 1995). D'un point de vue mathématique, cette méthode se justifie par la nature parabolique (ou elliptique) de l'équation de la pression par rapport à la nature hyperbolique de l'équation de saturation et on obtient des profils de pression plus lisses que ceux de la saturation (Verdière *et al.*, 1996). Ces techniques de changement d'échelle montrent que les profils de pression sont moins sensibles aux hétérogénéités de la roche que les profils de saturation (voir Figure 95). Par conséquent, les profils de pression peuvent être approximés pour chaque mesure locale de saturation, permettant aussi de ne pas avoir de capteur de pression à chaque endroit où la saturation est mesurée.

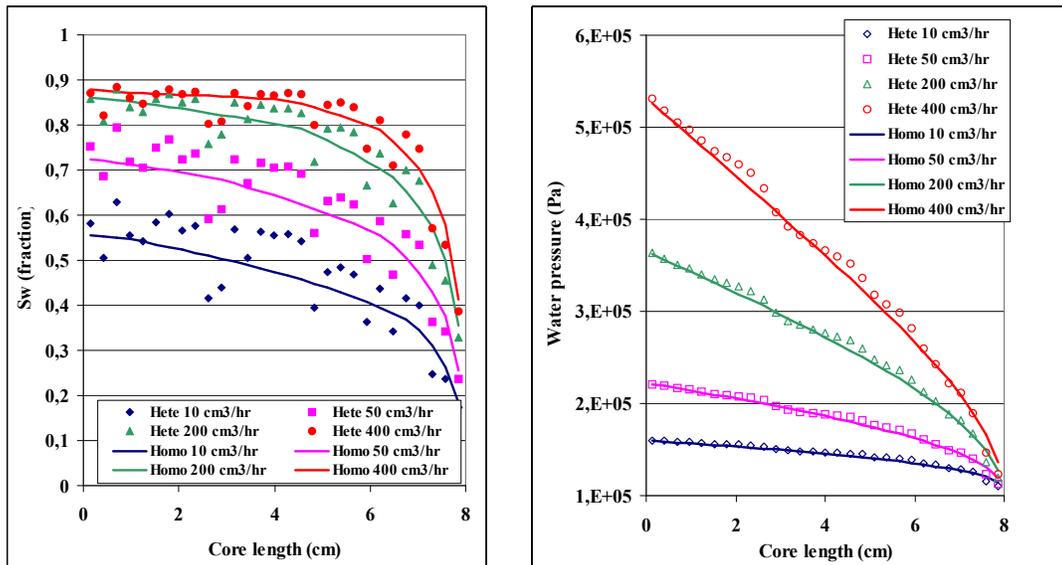


Figure 96 : Profils de saturation et de pression. Injection d'eau dans un échantillon saturé en huile. Egermann *et al.* (2005b).

### L'approche hétérogène

Une analyse préliminaire des résultats expérimentaux est effectuée par un calage historique (modèle homogène). Pour chaque valeur du débit d'injection on obtient un palier qui permet de calculer les profils de pression alors que les champs de saturation sont obtenus expérimentalement. Quand l'écoulement est stabilisé, la pression dans le fluide déplacé est

uniforme le long de l'échantillon (il n'y a pas d'écoulement donc pas de gradient de pression) et égale à la pression de sortie. La pression du fluide injecté est donc égale à la pression capillaire (augmentée de la pression de sortie). La saturation étant connue grâce aux mesures locales, la pression capillaire peut être calculée directement en chaque point à partir du profil de pression. Cette opération est répétée pour chaque débit d'injection.

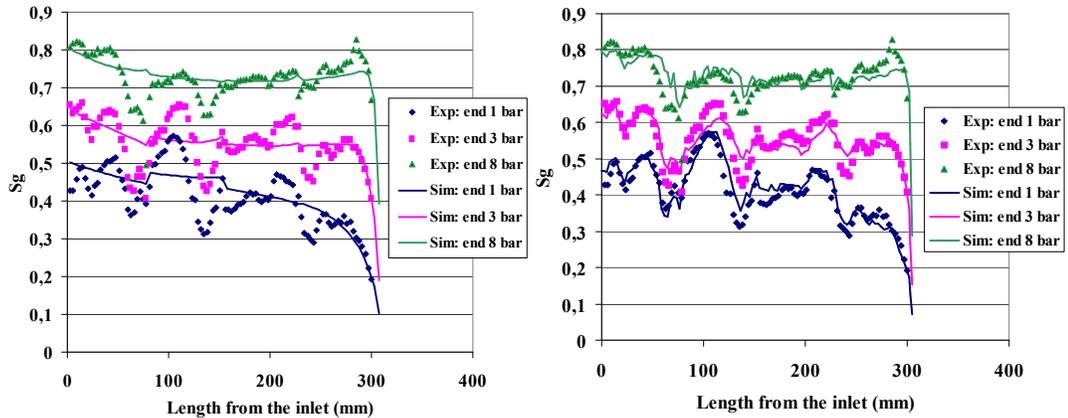
Une première estimation de la perméabilité relative de la phase injectée et de la pression capillaire est obtenue à partir des équations suivantes :

$$S_{in}(\Delta P_i) = \bar{S} + q \frac{d\bar{S}}{dq} \quad (3.2)$$

$$kr^{inj} = \frac{\mu L}{KA} \frac{dq}{d\Delta P_i} \quad (3.3)$$

où  $q$  est le débit injecté,  $\bar{S}$  est la saturation moyenne,  $\Delta P_i$  est la perte de charge et  $S_{in}$  est la saturation à l'entrée de l'échantillon. Les points de la courbe de  $P_c$  correspondent aux valeurs  $\Delta P_i$ ,  $S_{in}(\Delta P_i)$ .  $\Delta P_i$  est considéré comme la  $P_c$  du fait que la phase déplacée n'est plus mobile (une fois la stabilisation atteinte, le profil est uniforme). Par conséquent, la différence de pression mesurée le long de l'échantillon est égale à la différence de pression à l'entrée entre la phase injectée et la phase déplacée; ce qui est la définition de la pression capillaire.

L'approche hétérogène consiste à déterminer les  $P_c$  locales à partir du calcul du profil de pression obtenu pour chaque débit, grâce au calage historique (modèle homogène), des profils de saturation, des valeurs des pertes de charge et des volumes cumulés de production. Pour cela, on utilise les  $kr$  de la phase injectée estimés à partir de l'équation 3.3 et le point de  $P_c$  obtenu pour chaque débit. Ces points ne sont qu'une approximation du fait qu'on utilise la saturation moyenne de la phase déplacée. La combinaison des profils de pression calculés et des profils de saturation mesurés permet d'avoir les saturations locales et d'obtenir les valeurs locales de la  $P_c$ . Ces valeurs de  $P_c$  locales sont introduites dans le simulateur pour vérifier qu'il n'y a pas un changement significatif des profils de pression et pour caler les hétérogénéités des profils de saturation (voir Figure 97). Ce calage historique permet d'avoir une meilleure estimation de la courbe de  $kr$  de la phase déplacée. La courbe initialement introduite dans le simulateur est obtenue par une méthode analytique ou bien une courbe expérimentale obtenue à partir d'une mesure en conditions du laboratoire (pas complètement aux conditions du réservoir).



**Figure 97 : Profils de saturation avant et après l'utilisation de Pc locales. Egermann *et al.* (2005b).**

### 3.1.5 Études antérieures de modélisation de l'injection du CO<sub>2</sub> en milieu poreux

Des efforts considérables de R&D sont menés sur le stockage géologique de CO<sub>2</sub>. Certains de ces travaux, cités précédemment, concernent l'influence de la mouillabilité des roches couvertures, de la tension interfaciale, des perméabilités relatives ou de la distribution du CO<sub>2</sub> à court et long terme. Nous présentons ici d'autres études plus spécifiques.

En ce qui concerne les perméabilités relatives il existe très peu de données expérimentales obtenues spécifiquement pour le couple eau-CO<sub>2</sub>. La plupart des efforts sont consacrés aux aspects simulation. Spiteri *et al.* (2005) étudient l'hystérésis des courbes de kr. Cette étude est basée sur l'utilisation d'un modèle de réseau de pores pour estimer des propriétés pétrophysiques qui ne sont pas disponibles dans la littérature. A partir de cela, les auteurs modélisent le piégeage capillaire pour différentes conditions de mouillabilité. Ces auteurs montrent qu'un traitement adéquat du piégeage de la phase non mouillante conduit à une estimation de la quantité du CO<sub>2</sub> stockable plus importante. Flett *et al.* (2004) montrent, à partir de simulations numériques de réservoir, que le piégeage capillaire de la phase non mouillante a un effet positif sur le succès d'une opération de stockage. En ce qui concerne la courbe de Pc aux différentes conditions de mouillabilité, il n'existe pas à notre connaissance, de données expérimentales disponibles dans la littérature.

En ce qui concerne la minéralisation, plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de la cinétique de réaction et de dissolution, à partir d'expériences de laboratoire. Différents types de modélisation ont été envisagés : empirique, analytique et numérique. Izgec *et al.* (2006) ont étudié les effets du débit d'injection, de la température et de la composition de la saumure sur la cinétique des réactions, ainsi qu'aux changements de perméabilité et de porosité qui peuvent avoir lieu pendant l'injection de CO<sub>2</sub> gazeux dans une roche carbonatée. Les auteurs remarquent l'importance des effets de solubilité et hydrodynamique sur les effets de piégeage minéralogique. La cinétique de réaction mène initialement à une dissolution du carbonate, et ensuite à la précipitation des particules de bicarbonate. Sur ce même sujet, des efforts ont été menés à l'IFP sur les phénomènes de transport réactif pendant l'injection du CO<sub>2</sub>. Egermann *et al.* (2005) montrent que le débit d'écoulement ainsi que la composition des fluides initialement présents dans le réservoir,

jouent un rôle majeur sur les interactions roche-fluide. Les auteurs rapportent l'existence des faciès de dissolution non uniformes, et dans certains cas, de la re-précipitation (et d'une réduction de la perméabilité). Les aspects liés à la minéralisation pendant une opération de stockage n'ont pas été traités dans notre étude. Les protocoles expérimentaux suivis et les conditions expérimentales ont été conçus de façon à ne pas avoir d'effets de minéralisation significatifs (et donc pas d'altération de porosité ou de perméabilité des milieux utilisés). Pour toutes nos expériences le nombre du Damkohler est resté inférieur à 1, par conséquent, le transport convectif est prédominant sur le transport réactif. Plus de détails sur la détermination et la modélisation des constantes de dissolution et de réaction peut être trouvée dans les références suivantes : Gledhill & Morse (2006), André *et al.* (2007) et Dewers & Raines (2000).

En ce qui concerne la simulation numérique de réservoir pour le stockage du CO<sub>2</sub>, la plupart des efforts se focalisent sur la modélisation à grande échelle. Pourtant, il existe très peu de données de champ pour valider ce type de simulation. Les efforts ont donc été consacrés à la vérification de la cohérence physique de certains modèles, et à la comparaison des différents codes de simulation existants (Pruess *et al.*, 2004). A l'échelle de l'échantillon, à notre connaissance, il n'existe pas une étude expérimentale systématique de tests d'injection pour valider un des simulateurs utilisés à l'échelle du réservoir. C'est ce que nous avons essayé de faire dans cette thèse.

### 3.2 Matériel et Méthodes Expérimentales

Ce chapitre présente deux parties expérimentales séparées dans le temps mais très proches en ce qui concerne le type d'expérience et la nature des fluides et des échantillons utilisés. Pour cette raison nous avons décidé de les présenter dans un seul chapitre. La différence la plus importante est l'utilisation des mesures locales par rayons X dans la deuxième partie.

#### 3.2.1 Nature des échantillons de roche et des fluides utilisés

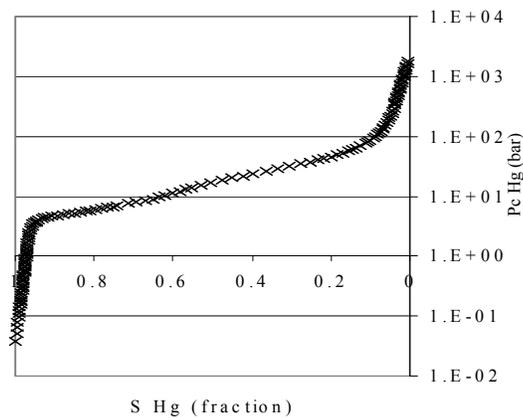
L'ensemble des tests a été conduit sur des échantillons de calcaire de Lavoux issus d'un bloc de carrière. La principale caractéristique de cette roche est d'être très homogène à l'échelle de la carotte, ce qui permet d'avoir des conditions initiales comparables pour toutes les expériences. Par ailleurs, on peut aussi considérer que le calcaire de Lavoux est une roche de référence d'un point de vue géochimique, puisqu'elle est presque exclusivement constituée de calcite. Pour ces expériences, deux carottes (nommées Lavoux 7 et Lavoux 9), avec des propriétés pétrophysiques un peu différentes, ont été utilisées. Les propriétés de ces carottes sont rappelées dans le Tableau 8.

**Tableau 8 : Caractéristiques des échantillons de Lavoux utilisés.**

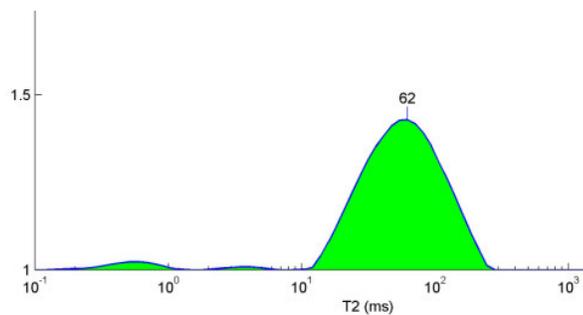
	Lavoux 7	Lavoux 9
Perméabilité absolue (mD)	1,8 mD	3,6mD
Porosité (%)	22,95 %	23,6 %
Longueur (cm)	19,4	19,4
Diamètre (cm)	4,93	4,93
Volume poreux (cm <sup>3</sup> )	84,99	90,57

Les courbes de  $P_c$  et  $k_r$  ont été obtenues en conditions ambiantes à partir de la porosimétrie mercure et d'essais de déplacement, effectués sur un échantillon compagnon. Les corrections des courbes de  $P_c$  ont été faites en utilisant les valeurs d'IFT obtenues dans cette étude et une mouillabilité franche à l'eau (angle de contact  $0^\circ$ ). Les Figures 98 et 99 présentent la courbe de porosimétrie mercure et la réponse T2 en RMN. Les deux suggèrent que la distribution des seuils de pores peut être considérée comme unimodale. En ce qui concerne les  $k_r$ , la technique de l'état non stationnaire (USS) en conditions ambiantes a été utilisée, et les courbes de  $k_r$  ont été obtenues par calage historique des données de production de gaz et d'eau. Le modèle de réseau de pores a été utilisé pour vérifier la correspondance de ces courbes avec le faciès utilisé dans nos expériences en conditions de réservoir (voir Figure 100).

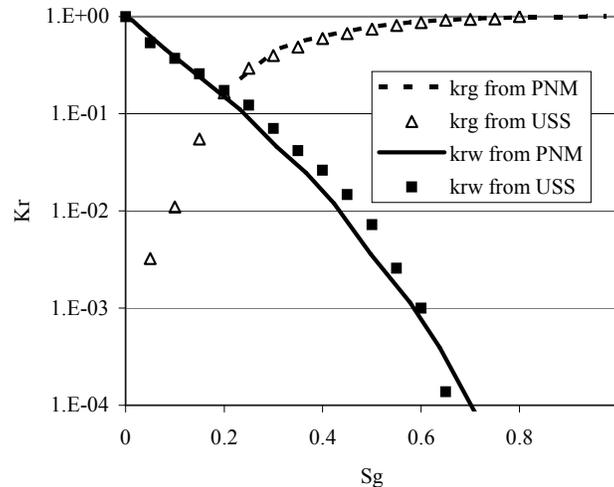
Pour les expériences avec des mesures locales, on a utilisé le Lavoux 9 d'une longueur de 11,8cm au lieu de 19,4 cm, donc un volume poreux (selon les propriétés du Tableau 8) de  $54,74 \text{ cm}^3$ .



**Figure 98 : Courbe de porosimétrie mercure (Purcell)**



**Figure 99 : Réponse T2 de la RMN.**



**Figure 100 : Courbes de  $k_r$  gaz-eau obtenues avec la technique USS et avec le modèle de réseau de pores (PNM). Egermann *et al.* (2006).**

En ce qui concerne les fluides utilisés, le  $\text{CO}_2$  injecté a été préparé selon la méthodologie décrite dans le premier chapitre. Pour ces deux parties expérimentales, on disposait d'un volume d'injection de 1 litre. On a utilisé deux saumures, 5 g/L et 150 g/L de NaCl. Les propriétés du NaCl utilisé ont été mentionnées dans le premier chapitre. L'azote, Air Liquide 99% de pureté, a été utilisé comme fluide d'injection. Pour l'altération de la mouillabilité des échantillons, on a utilisé l'huile de Lagrave connue pour sa capacité à altérer la mouillabilité de la roche (Buckley *et al.*, 1997).

### 3.2.2 Dispositifs expérimentaux

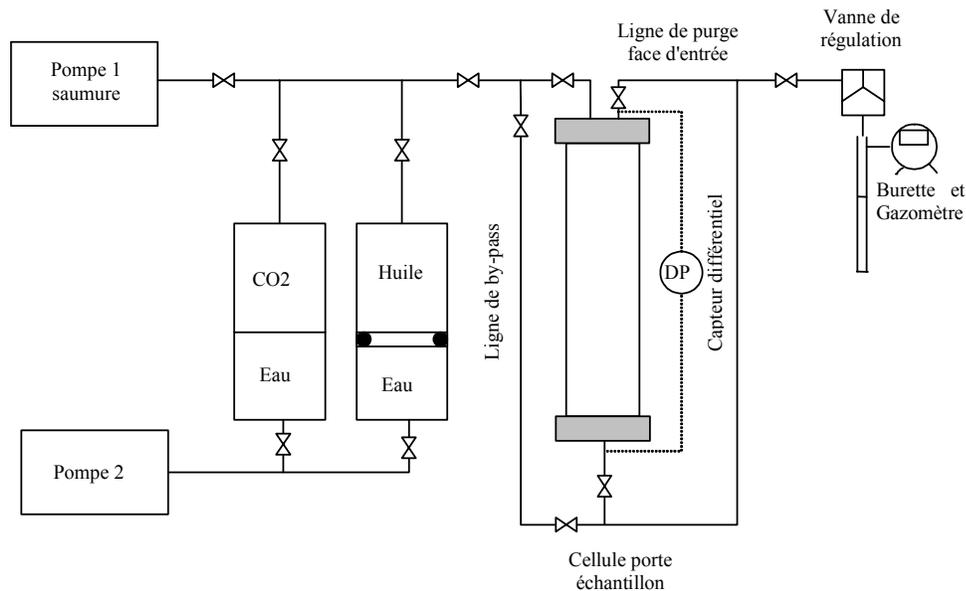
Le dispositif utilisé pour la première partie expérimentale (sans mesure locale) est tout à fait classique des expériences d'injection de gaz. Il est principalement constitué d'une cellule porte échantillon pouvant fonctionner à une pression de 300 bar et à une température de 120 °C. Compte tenu des réactions chimiques qui se produisent entre le  $\text{CO}_2$  injecté et la saumure (en place ou co-injectée avec le  $\text{CO}_2$ ), et qui rendent la saumure acide (pH de 3,3 pour nos conditions opératoires), la cellule a été équipée avec des embouts en Hastelloy. L'ensemble du dispositif est représenté dans la Figure 101.

Le dispositif est prévu pour réaliser des expériences diphasiques  $\text{CO}_2$ -saumure mais aussi en triphasique par l'intermédiaire de deux cellules de transfert. La première est une cellule simple en Hastelloy qui permet d'injecter le  $\text{CO}_2$  par le haut en injectant l'eau dans sa partie inférieure. La seconde est une cellule à piston qui permet d'injecter une huile saturée par le même procédé. Cette dernière cellule n'a pas encore été utilisée pour les expériences présentées ci-dessous. La saumure est injectée directement par l'intermédiaire d'une pompe en Hastelloy. La mise en température de la saumure avant l'entrée dans la carotte est assurée par un serpentin d'entrée de grande longueur situé dans l'étuve. L'injection de l'eau dans les cellules de transfert est assurée par une autre pompe du même type.

L'ensemble du système est maintenu en pression avec une vanne de régulation. En sortie, les fluides sont recueillis dans une burette ce qui permet de quantifier la quantité de

saumure produite au cours du temps. Le volume de CO<sub>2</sub> produit est quantifié en utilisant un gazomètre placé sur la ligne d'évacuation du gaz.

La Figure 102 montre le schéma du dispositif utilisé pour la deuxième partie expérimentale. Ce dispositif est le même que celui utilisé pour la méthode semi dynamique (Lombard *et al.*, 2002); la principale différence est qu'il n'y pas de léchage ou de circulation de fluides à la sortie. La raison est que dans nos expériences, on cherche seulement à construire la courbe de Pc en drainage forcé. Le dispositif peut fonctionner sous une pression de 300 bar, et à une température de 130°C. Il est constitué principalement d'une cellule porte échantillon avec un confinement à l'huile qui permet la mise en pression et température de l'échantillon, une étuve dans laquelle sont placées les cellules d'injection du CO<sub>2</sub> et les pompes pour injecter l'eau et le système d'acquisition des mesures locales constitué par une sonde de rayons X, un banc de déplacement et un ordinateur pour enregistrer le comptage des photons X. En ce qui concerne les données de production, les volumes d'eau sont mesurés avec une burette et les volumes de gaz avec un gazomètre. La Figure 103 montre une photo du dispositif expérimental.



**Figure 101: Schéma du dispositif expérimental d'injection de CO<sub>2</sub> (sans mesure locale).**

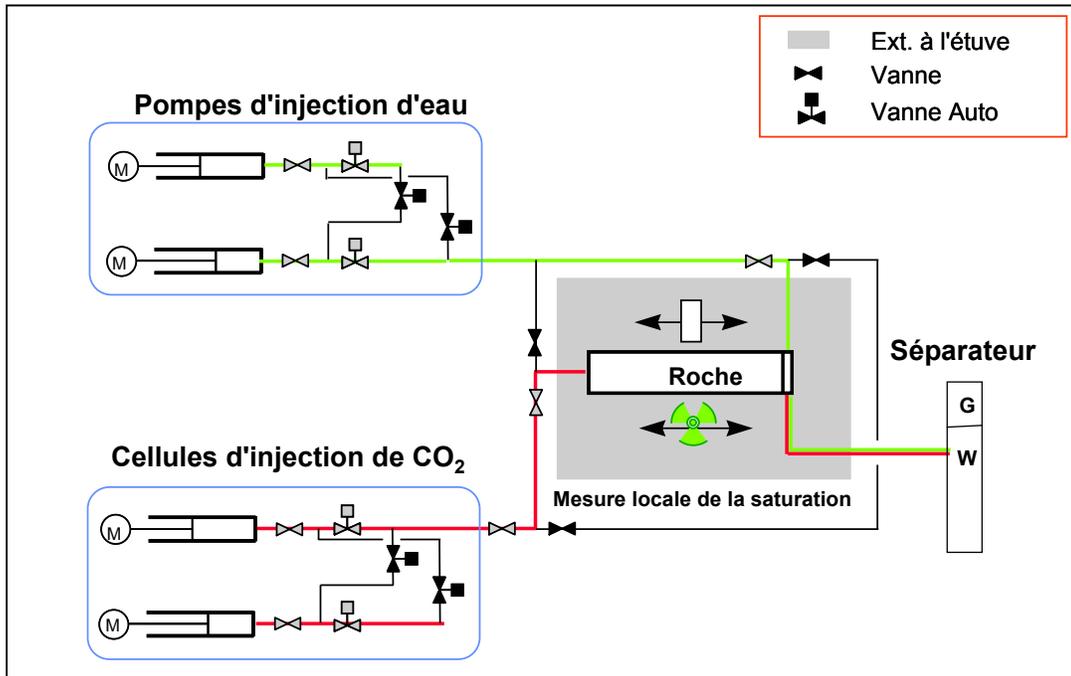


Figure 102 : Schéma du dispositif expérimental d'injection de CO<sub>2</sub> (avec mesures locales).



Figure 103 : Photo du dispositif expérimental utilisé (avec mesures locales).

### 3.2.3 Protocoles expérimentaux

Pour la première partie (sans mesure locale de saturation), le protocole expérimental est assez simple. Pour toutes les expériences, le débit initial d'injection était de  $5 \text{ cm}^3/\text{h}$ , puis de  $25 \text{ cm}^3/\text{h}$  à  $100 \text{ cm}^3/\text{h}$  après atteinte d'un palier dans la production de saumure et du différentiel de pression le long de l'échantillon. A la fin de chaque expérience, le milieu poreux est dépressurisé pour éviter les réactions chimiques entre l'eau acide et la roche.

Pour la deuxième partie (avec mesures locales), le protocole expérimental est un peu plus complexe. Pour obtenir une gamme plus large de points de la courbe  $P_c$  il faut travailler avec plusieurs débits d'injection très éloignés entre eux. Dans nos expériences, on a travaillé avec trois débits:  $5$ ,  $25$  et  $100 \text{ cm}^3/\text{h}$ . Le volume qu'on peut injecter est limité à 1 litre de  $\text{CO}_2$  (capacité de la cellule d'injection). Dans ces expériences, l'état statique à chaque débit est bien observé par les paliers de production et de pression, et par un profil de saturation constant. Tel qu'on l'a mentionné antérieurement pour chaque débit, on obtient un point de la courbe de  $P_c$  (voir Figure 104).

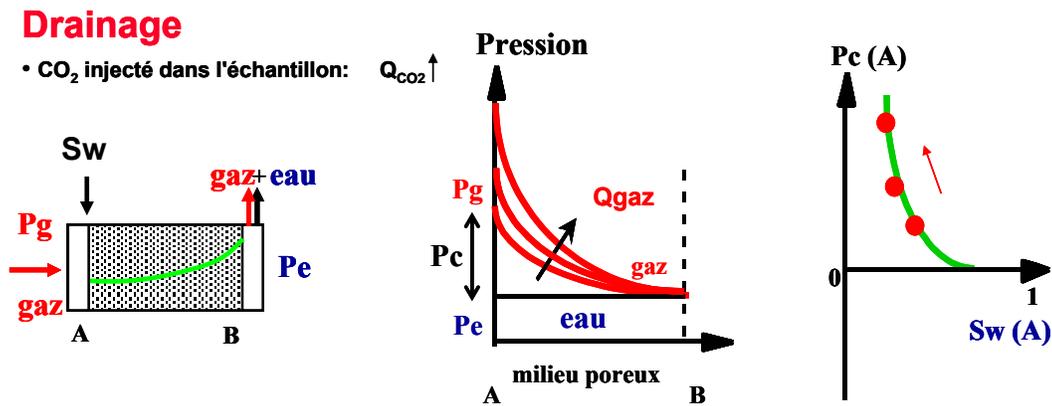


Figure 104 : Schéma de l'expérience de drainage forcé avec mesures locales.

Pour chaque test de déplacement pour une pression et une température donnée l'état stationnaire était atteint entre 4 et 12 heures d'injection, en fonction du débit d'injection.

Pour les expériences avec des mesures locales, on a travaillé avec des mouillabilités différentes : mouillabilité franche à l'eau et mouillabilité intermédiaire. Pour cette altération de mouillabilité on a suivi le protocole suivant:

- État initial de l'échantillon : 100% saturé en eau distillée.
- Injection d'éthanol à  $5 \text{ cm}^3/\text{h}$  pendant 48 heures. L'éthanol est miscible avec l'eau donc il permet de balayer l'eau du milieu poreux.
- Injection de cyclohexane à  $5 \text{ cm}^3/\text{h}$  pendant 48 heures. Le cyclohexane est miscible avec l'éthanol donc il permet de balayer l'éthanol du milieu poreux.
- Injection de l'huile de Lagrave à  $5 \text{ cm}^3/\text{h}$  pendant 24 heures. L'huile étant miscible avec le cyclohexane on est sûr, après 24 heures, que le milieu poreux est saturé à 100 % en huile.
- Fermeture du système et vieillissement de l'échantillon saturé 100% en huile pendant 21 jours.

- Ouverture du système.
- Injection de cyclohexane à 5 cm<sup>3</sup>/h pendant 48 heures, pour balayer l'huile du milieu poreux.
- Injection d'éthanol à 5 cm<sup>3</sup>/h pendant 48 heures, pour balayer le cyclohexane du milieu poreux.
- Injection d'eau distillée à 5 cm<sup>3</sup>/h pendant 48 heures jusqu'à obtenir un profil de saturation égal à l'état initial.
- Injection de saumure à 5 cm<sup>3</sup>/h pendant 48 heures.

### 3.3 Expériences et Interprétations Numériques

#### 3.3.1 Conditions opératoires des expériences

##### Tests sans mesures locales de saturation

Le Tableau 9 présente les conditions opératoires des tests de déplacement sans mesure locale. Les trois paramètres qui changent dans ces expériences sont la pression, la température et la salinité de l'eau. Deux échantillons provenant du même bloc ont été utilisés.

**Tableau 9 : Conditions opératoires des expériences réalisées sans mesures locales**

	Pression (bar)	Température (°C)	Salinité (g/L) – (m)	Débit de CO <sub>2</sub> Inj. (cm <sup>3</sup> /h)
Lavoux 7	100	80	5	5 - 20
	100	80	150	5 - 50
	80	60	5	5 - 50
Lavoux 9	140	60	5	5 - 25
	180	80	5	5 - 50

##### Tests avec mesures locales de saturation

Le Tableau 10 présente les conditions opératoires des tests de déplacement effectués avec mesures locales. Dans ces tests, des mesures locales de saturation, à partir du comptage des photons, ont été faites chaque 5 millimètres, le long de l'échantillon. Le même échantillon a été utilisé pour toutes les expériences. Au cours du traitement du milieu poreux pour changer sa mouillabilité on a changé sa perméabilité. La perméabilité est passée de 4 mD à 1 mD. A partir des profils de saturation obtenus par rayons X, on a constaté que ni la porosité moyenne ni les porosités locales du milieu ont été changées. Toutes les expériences ont été réalisées avec une saumure de 5 g/L de NaCl.

**Tableau 10 : Conditions opératoires des expériences réalisées avec mesures locales**

Fluide Injecté	Pression (bar)	Température (°C)	Débit d'Inj. (cm <sup>3</sup> /h)	Indice de Mouillabilité (USBM)	Perméabilité Absolue (mD)
CO <sub>2</sub>	100	60	5; 25; 100	0,63	4,0
Azote (N <sub>2</sub> )	100	60	5; 25; 100	-0,01	1,0
CO <sub>2</sub>	100	60	5; 25; 100	-0,01	1,0

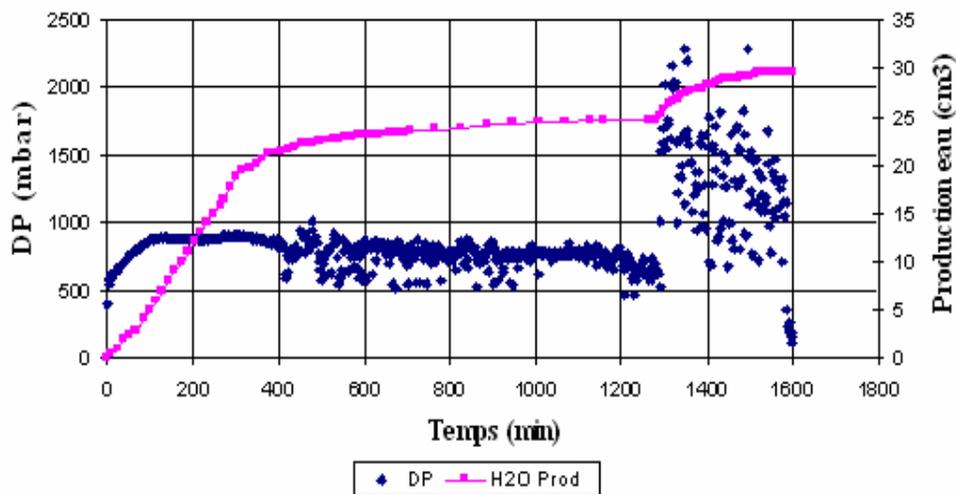
Ces tests ont pour but de déterminer les courbes de Pc et kr en prenant comme valeurs initiales les résultats obtenus avec les tests sans mesure locale de saturation.

### 3.3.2 Traitement des résultats expérimentaux

Pour pouvoir comparer les résultats obtenus expérimentalement avec ceux obtenus par simulation numérique, il est nécessaire de procéder à une étape classique de correction des données pour corriger l'influence des volumes morts du dispositif sur les volumes d'eau et CO<sub>2</sub> produits, ainsi que sur les temps de production. Les différents volumes morts présent dans le dispositif expérimental sont les suivants :

- Volume mort avant l'entrée de la carotte: 3,06 cm<sup>3</sup>. Ce volume correspond à un tube saturé en saumure placé juste entre la bouteille de CO<sub>2</sub> et la face d'entrée de la carotte
- Volume mort de sortie après la vanne de régulation: 3,00 cm<sup>3</sup>. Ce volume correspond au tube qui relie la vanne de régulation à la burette de collecte des effluents.
- Volume mort de sortie avant la vanne de régulation: 7,95 cm<sup>3</sup>. Ce volume mort correspond aux tubes et connexions qui se trouvent entre la face de sortie de la carotte et la vanne de régulation.

La Figure 105 présente les résultats obtenus après traitement.



**Figure 105 : DP et volume d'eau produite, après traitement des données.**

### 3.3.3 Descriptif du simulateur utilisé

Toutes les simulations ont été faites en utilisant le simulateur multiphasique et compositionnel COORES développé spécifiquement pour la simulation des procédés d'injection de CO<sub>2</sub>. Un jeu de données type est présentée dans l'annexe C. COORES est un simulateur d'hydrodynamique capable de satisfaire en même temps des besoins d'ingénierie hydrodynamique de base et des problèmes de dépollution de sols très complexes. Ce simulateur a été développé à partir de simulateurs d'ingénierie de réservoirs existants : ATHOS commercialisés par Beicip-Franlab et SARIP utilisé en interne à l'IFP. COORES est un logiciel de recherche, ce qui donne plus de flexibilité pour son utilisation. Il inclut les options suivantes : maillage régulier et irrégulier (sous maillage), thermodynamique compositionnelle avec la solubilité des gaz dans l'eau, perméabilités relatives et pressions capillaires, spécification de l'état initial, spécification des conditions à la limite, adsorption, diffusion/dispersion hydrodynamique, biodégradation, cinétique et équilibre thermodynamique.

Ce simulateur possède un module compositionnel qui permet de travailler avec n composants en 1, 2 ou 3 phases. L'équilibre thermodynamique des phases est déterminé à partir d'une table des valeurs des constantes d'équilibre (K) en fonction de la pression et la température ou d'une équation d'État. Les valeurs de K Saumure/CO<sub>2</sub> utilisées dans notre étude ont été obtenues à partir de valeurs de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau, estimées grâce à une modélisation développée par le département de thermodynamique de l'IFP (Mougin, 2002). Ce programme permet de calculer les valeurs de K pour des pressions de 1 à 250 bars, des températures de 0 à 150°C et des salinités de 0 à 3 molaire en NaCl.

Le réservoir est décrit avec un maillage qui peut être cartésien ou radial, régulier ou raffiné. Les calculs dans chaque maille se font par rapport au centre de gravité de la maille. Le simulateur permet de représenter correctement les failles, les bancs d'argile et les discordances dans la limite de l'approche blocs centrés.

La conservation de masse de chaque élément, k, est décrite par l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \phi \left( \sum_{p=1}^{Np} \xi_p \cdot S_p \cdot x_p \right) + (1-\phi) \cdot \xi_r \cdot q_k^r \right] + \nabla \cdot \left( \sum_{p=1}^{Np} \xi_p \cdot x_p \cdot \vec{u}_p + \vec{J}_p^k \right) + Q_k + R_k = 0 \quad (3.4)$$

où l'indice k représente l'élément, l'indice p représente la phase et l'indice r représente la roche.  $\xi$  est la densité molaire de la phase, S est la saturation de la phase, x est la fraction molaire de l'élément k dans la phase p, q est le débit volumique, u est la vitesse de Darcy,  $\vec{J}_p^k$  représente les phénomènes de diffusion-dispersion (voir eq. ( 3.7)) et Q et R représentent une source de l'élément k qui peut être un puits ou un aquifère (Q) ou une réaction chimique (R).

La modélisation de l'écoulement se base sur l'équation de Darcy pour l'écoulement multiphasique (Équation 2.21). Les courbes de Pc et de kr sont des données d'entrée qui peuvent être définies comme des valeurs moyennes dans le réservoir ou comme des valeurs locales. La conservation de l'énergie est décrite par l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \phi \left( \sum_{p=1}^{Np} \xi_p \cdot S_p \cdot U_p \right) + (1-\phi) \cdot \xi_r \cdot U_r \right] + \nabla \cdot \left( \sum_{p=1}^{Np} \xi_p \cdot H_p \cdot \bar{u}_p + \bar{J}_T \right) + Q_T = 0 \quad (3.5)$$

où H est l'enthalpie, U est l'énergie interne de la phase p et  $\bar{J}_T$  représente la conduction.

Le flux de masse à la limite est décrit par l'équation suivante :

$$Q_k = \sum_i PI_i \cdot \frac{k_{rpi}}{\mu_{pi}} \cdot x_p^k \cdot [P_i - (P_{ref} + \bar{\rho}_p g \Delta Z)] \quad (3.6)$$

où PI est l'indice de productivité de la limite, l'indice i représente et Z est la hauteur de la maille. Par hypothèse, le modèle considère que les limites sont étanches : flux nul. Cependant, dans le cadre des simulations de stockage de CO<sub>2</sub>, il est nécessaire de définir des limites permettant un échange de masse ou de chaleur à la limite. Suivant la nature de la limite, puits ou frontière plane, l'indice de productivité de la limite peut être calculé en utilisant une hypothèse de flux radial ou linéaire respectivement ou défini par l'utilisateur. Dans le cas d'un puits, COORES suppose, par défaut, que les indices de productivité peuvent être calculés par la formule de Peaceman :

$$PI = \frac{2\pi \cdot K^* \cdot h}{\ln\left(\frac{R_o}{R_w}\right)} \quad (3.7)$$

où R<sub>w</sub> est le rayon du puits, R<sub>o</sub> est le rayon de drainage équivalent, fonction du maillage et du tenseur de perméabilité, K\* est la perméabilité équivalente et h la hauteur du réservoir. Le flux de chaleur est décrit par l'équation de Fourier :

$$\vec{J}_p^k = -\lambda^* \cdot \vec{\nabla} T \quad (3.8)$$

où λ est la conductivité thermique de la phase et T est la température.

Les phénomènes de diffusion-dispersion sont décrits par l'équation suivante :

$$\vec{J}_p^k = \underbrace{-\rho_p \cdot S_p \cdot \frac{\phi \cdot D_p^k}{\tau} \cdot \vec{\nabla} x_p^k}_{\text{diffusion (loi de Fick)}} + \underbrace{\rho_p \cdot D_l \cdot \left\| \vec{u}_p \right\| \cdot \vec{\nabla} x_p^k + \rho_p \cdot (D_l - D_t) \cdot \frac{\vec{\nabla} x_p^k \cdot \vec{u}_p}{\left\| \vec{u}_p \right\|} \cdot \vec{u}_p}_{\text{dispersion hydrodynamique}} \quad (3.9)$$

où  $D_p^k$  est le coefficient de diffusion moléculaire de l'élément k dans la phase p, τ est le tenseur (supposé diagonal) de tortuosité,  $D_l$  représente la dispersivité longitudinale et  $D_t$  représente la dispersivité transversale.

Le taux de réaction est défini par l'équation suivante :

$$R_p^k = k_{reac}^k e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot S_{reac} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{Q_p^k}{K_{eq,P}^k} \right)^n \right] \quad (3.10)$$

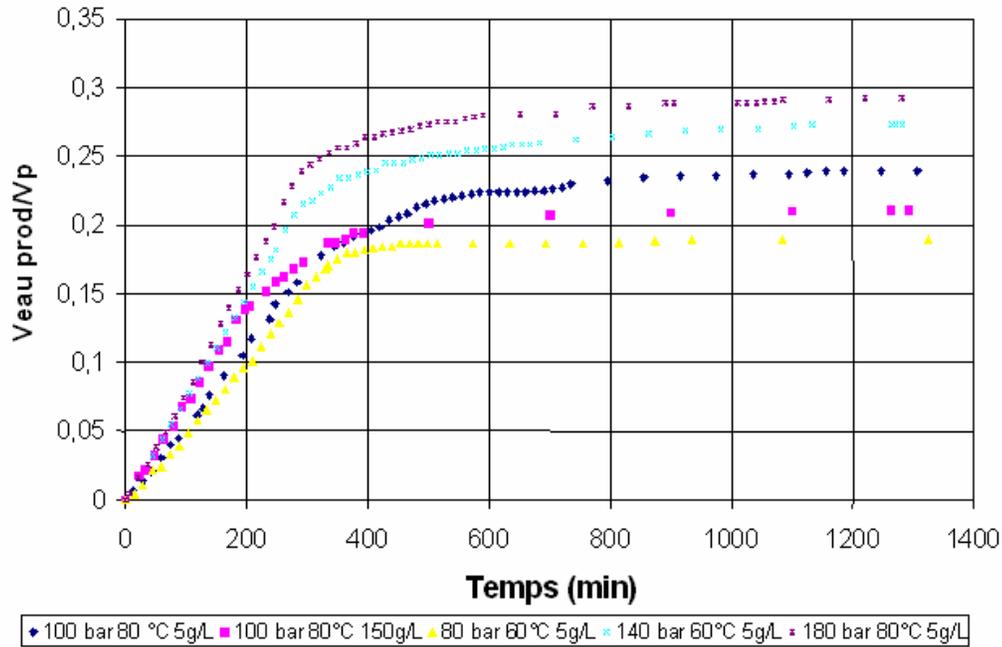
où  $k_{reac}^k$  est la constante cinétique de réaction  $E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction,  $R$  est la constante des gaz parfaits  $T$  est la température,  $K_{eq,P}^k$  est la constante d'équilibre de la réaction à P et T donné et  $Q$  représente le produit ionique dans les conditions de pression et température.

Les conditions à la limite peuvent être définies sur une face de maille ou au centre de la maille. Selon la nature de la condition à la limite, la composition du fluide entrant doit être définie ainsi que les conditions de pressions capillaires et perméabilités relatives applicables à cette limite. Si une condition de pression est utilisée, la pression de la phase de référence, la phase gaz, est définie à une cote donnée. Le milieu extérieur se comporte comme un volume infini. Les flux entrant ou sortant pour chaque phase sont déterminés par la différence de potentiel de chaque phase entre l'intérieur du domaine et le milieu extérieur. Les flux des conditions à la limite sont traités implicitement avec décentrement amont de la mobilité pour assurer la stabilité numérique.

### 3.4 Résultats et Discussion

#### 3.4.1 Efficacité du déplacement et paramétrisation du modèle

Dans cette section on présentera seulement les résultats des expériences réalisées sans mesures locales. Les résultats avec mesures locales seront présentés avec l'estimation des propriétés pétrophysiques. La Figure 106 montre les données de production d'eau obtenues pour un débit de 5 cm<sup>3</sup>/h, en fonction du temps jusqu'à la valeur palier, pour les 5 expériences effectuées sans mesures locales. A partir de cette figure, on observe clairement l'influence des conditions d'injection sur la forme de la courbe de production d'eau, pour un même débit d'injection.



**Figure 106 : Courbes de récupération de saumure en fonction du temps pour différentes conditions d'injection (le débit est de  $5\text{cm}^3/\text{h}$  dans tous les cas)**

Il existe une différence importante entre les deux courbes obtenues à 100 bar et  $80^\circ\text{C}$  à deux valeurs différentes de salinité. Pour une salinité de  $5\text{g/L}$  le palier de production est atteint pour un volume d'eau qui est de 13% plus élevé que celui nécessaire pour une salinité de  $150\text{g/L}$ . Cette différence s'explique par la différence d'IFT entre la saumure et le  $\text{CO}_2$  qui est proche  $6,9\text{mN/m}$  (de  $32,2\text{mN/m}$  pour  $5\text{g/L}$  à  $39\text{mN/m}$  pour  $150\text{g/L}$ ). La valeur plus forte de l'IFT à  $150\text{g/L}$  rend les effets capillaires plus importants ce qui conduit à une rétention de la phase eau plus grande dans l'échantillon, comparée au cas  $5\text{g/L}$ . La même remarque peut être faite concernant les courbes obtenues à  $60^\circ\text{C}$  pour des pressions de 80 et 140 bar. D'après le Tableau 13, la valeur de l'IFT est plus forte à 80 bar, ce qui conduit à une rétention capillaire plus importante, et donc à une production de saumure plus faible.

Des données de la littérature (Bando *et al.*, 2004) montrent que la viscosité de la saumure saturée en  $\text{CO}_2$  est jusqu'à 20% plus importante que celle de la saumure seule. Dans le cadre des expériences présentées dans ce rapport, ce mécanisme va jouer un rôle essentiellement à l'avant du front de  $\text{CO}_2$  (zone de mélange). Néanmoins, l'extension de cette région étant assez limitée, l'impact sur le régime de pression sera très faible. En revanche les mécanismes de dissolution pourraient avoir un impact majeur sur les pressions différentielles dans le transitoire, car ils conditionnent directement le débit effectif d'injection du  $\text{CO}_2$  dans l'échantillon.

Il convient aussi de noter que la pente initiale des différentes courbes varie suivant les conditions de l'expérience. Cette partie linéaire de la courbe correspond au déplacement du  $\text{CO}_2$  dans l'échantillon avant la percée. Bien qu'injecté à  $5\text{cm}^3/\text{h}$  initialement pour toutes les expériences, la pente initiale est systématiquement plus faible que la valeur "théorique" car une partie du  $\text{CO}_2$  ne contribue pas à l'écoulement, par un effet de dissolution dans la saumure en place qui n'est pas saturée en  $\text{CO}_2$ . De ce fait, si on compare les 2 courbes de

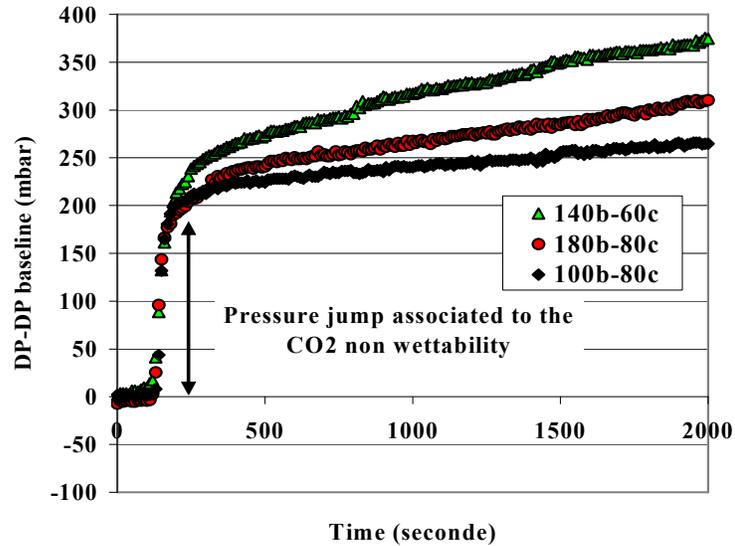
production de saumure à 100 bar et 80°C on voit que le changement de pente observé initialement peut être expliqué par les différences des coefficients de dissolution ( $K = y_i/x_i$ ) du CO<sub>2</sub> dans les saumures pour les conditions des expériences. Les valeurs des coefficients de dissolution sont données dans le Tableau 11 (Mougin, 2002). Ils confirment bien que plus celui-ci est important, plus la pente initiale est forte (Figure 106). Néanmoins, si on compare les courbes à forte pression avec celles à faible pression, on observe que c'est la densité du CO<sub>2</sub> (la concentration) et non le coefficient de dissolution qui a un effet prédominant sur la pente de la courbe. Finalement, ce qui détermine la pente des courbes de production avant la percée du CO<sub>2</sub> est la quantité de CO<sub>2</sub> effective, c'est-à-dire, la quantité de CO<sub>2</sub> qui sert à déplacer la saumure. Au même débit d'injection, cette quantité est déterminée pour deux facteurs: le coefficient de dissolution et la densité du CO<sub>2</sub>.

**Tableau 11: Conditions thermodynamiques des expériences.**

Pression (bar)	Température (°C)	Salinité (g/L NaCl)	IFT (mN/m)	Masse Vol. CO <sub>2</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	Coefficient de Dissolution (K)
80	60	5	34,1	191,62	60,99
140	60	5	26	561,7	47,88
100	80	5	32,2	221,6	63,75
100	80	150	39	221,6	100
180	80	5	26	539,17	48,19

En ce qui concerne la mouillabilité du milieu poreux, le protocole expérimental était conçu de façon à pouvoir identifier un éventuel mouillage du CO<sub>2</sub> dans les expériences réalisées sans mesure locale. Pour cela, un volume de saumure était placé à l'entrée de la cellule porte échantillon avant de débiter l'injection du CO<sub>2</sub>. La Figure 107 montre l'évolution de la pression différentielle normalisée une fois que le CO<sub>2</sub> commence à s'écouler dans l'échantillon. Un saut de pression est observé dans tous les cas. Ce saut est le résultat de la distribution de la taille des seuils de pores de l'échantillon. Ceci suggère que le CO<sub>2</sub> est la phase non mouillante car elle nécessite un saut de pression pour pénétrer dans l'échantillon. Il est important de remarquer que ce saut de pression correspond à la valeur seuil de Pc obtenue par porosimétrie mercure à partir d'une IFT saumure-CO<sub>2</sub> d'environ 30 mN/m (cette valeur a été estimée à partir des résultats du premier chapitre).

Lors de nos simulations nous avons utilisé un jeu unique des courbes de perméabilités relatives eau/gaz. Ceci peut se justifier par le fait que, dans nos expériences, le CO<sub>2</sub> est toujours la phase non mouillante. De plus, le modèle étant capable de prendre en compte les modifications des propriétés thermodynamiques pour différentes salinités, pressions et températures, on considère que les mécanismes multiphasiques seront correctement décrits pour toutes nos conditions expérimentales.



**Figure 107 : Indicateurs de la mouillabilité du système saumure-CO<sub>2</sub> en utilisant le saut initial de la pression différentielle. Egermann *et al.* (2006b).**

### 3.4.2 Calage historique des expériences

On présente ici les résultats de simulation des expériences sans mesures locales. Les résultats de la simulation des expériences avec des mesures locales seront présentés plus loin avec l'estimation des propriétés pétrophysiques. Les Figures 108 à 117 présentent des comparaisons entre les résultats expérimentaux et les résultats des simulations pour les 5 expériences d'injection qui ont été réalisées. Les deux premières expériences (Lavoux 7) ont été utilisées pour affiner la forme des courbes  $k_r$  et  $P_c$  car ces paramètres peuvent varier légèrement d'un échantillon à l'autre. La simulation des trois dernières expériences a été réalisée sans ajustement, en utilisant les paramètres précédents. De très faibles modifications de la courbe de  $P_c$  ont été nécessaires pour obtenir un bon calage historique des données de production, principalement pour la production cumulée de saumure. L'accord obtenu entre simulations et données expérimentales démontre le bon degré de prédiction du code de simulation. Ces simulations montrent également qu'il est possible de simuler toutes les données expérimentales avec un simple jeu de paramètres. Dans le contexte d'injection de CO<sub>2</sub>, ceci confirme la capacité du simulateur à réaliser des simulations prédictives du comportement du CO<sub>2</sub> dans les différentes parties du réservoir où la pression et la température peuvent varier et également prévoir le comportement après l'injection.

Cette partie de notre étude montre aussi qu'il n'est pas nécessaire de faire des expériences spécifiques pour obtenir des données de  $k_r$  en conditions de réservoir. Quand le CO<sub>2</sub> peut être considéré comme la phase non mouillante, les courbes de  $k_r$  gaz/eau immiscibles sont suffisantes pour prendre en compte d'une façon adéquate les mécanismes d'écoulement polyphasique.

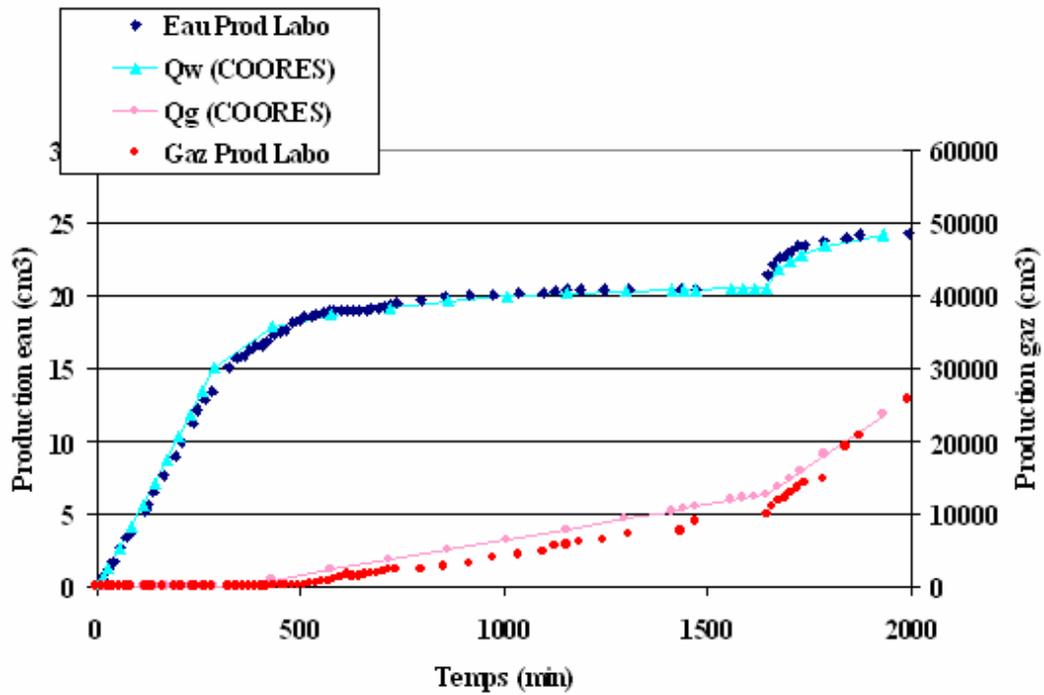


Figure 108 : Comparaison expériences/simulation: fluides produits (P = 100 bar, T = 80°C, salinité = 5g/L).

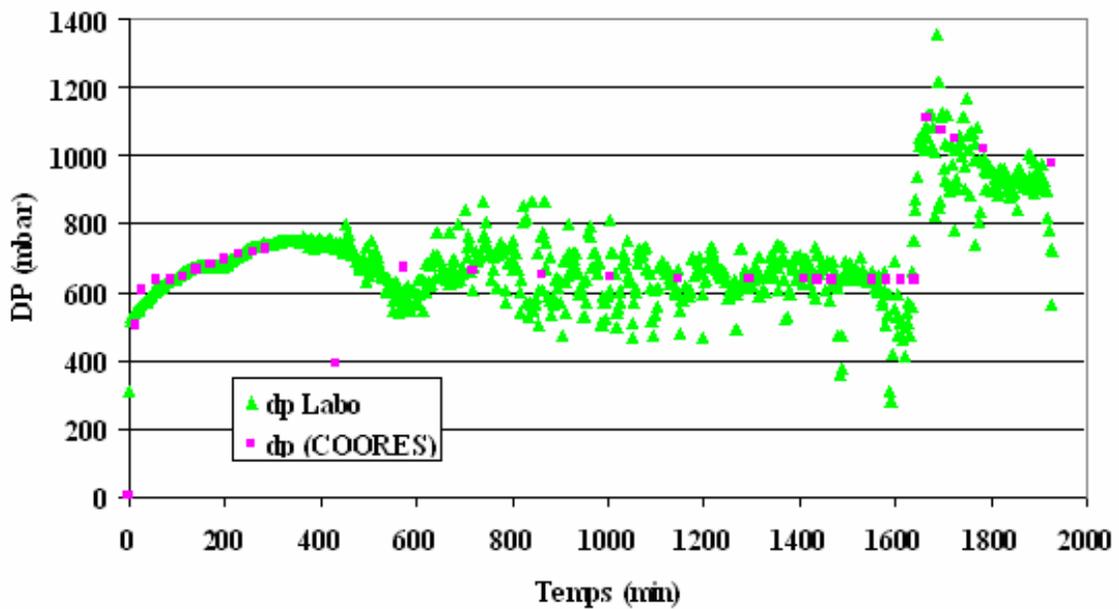


Figure 109 : Comparaison expériences/simulation: pression différentielle (perte de charge). P = 100 bar, T = 80°C, salinité = 5g/L.

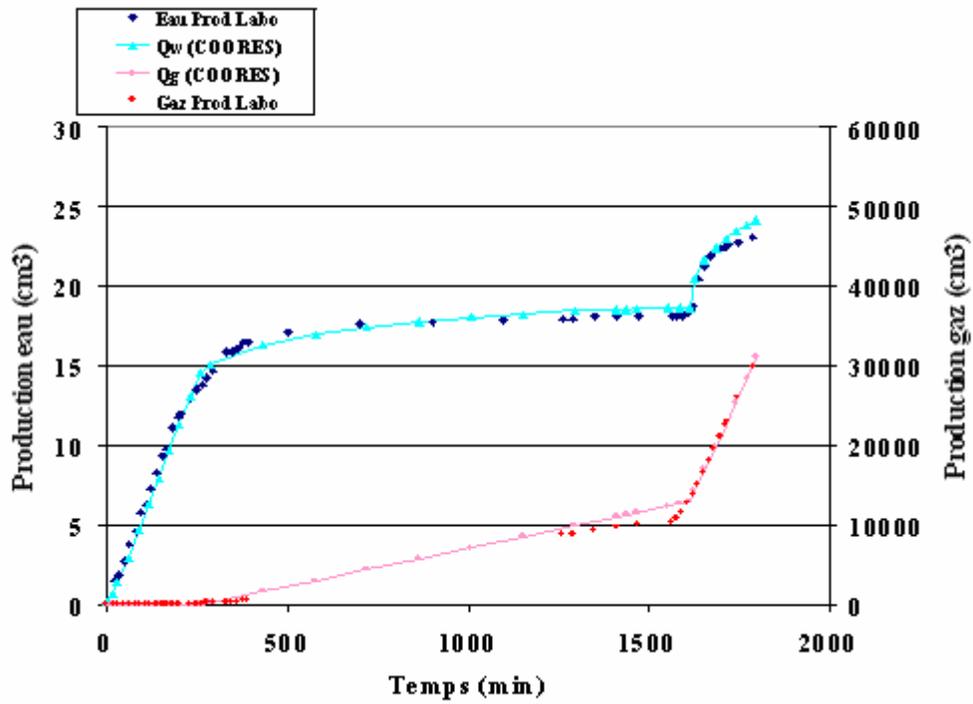


Figure 110 : Comparaison expériences/simulation: fluides produits (P = 100 bar, T = 80°C, salinité = 150g/L).

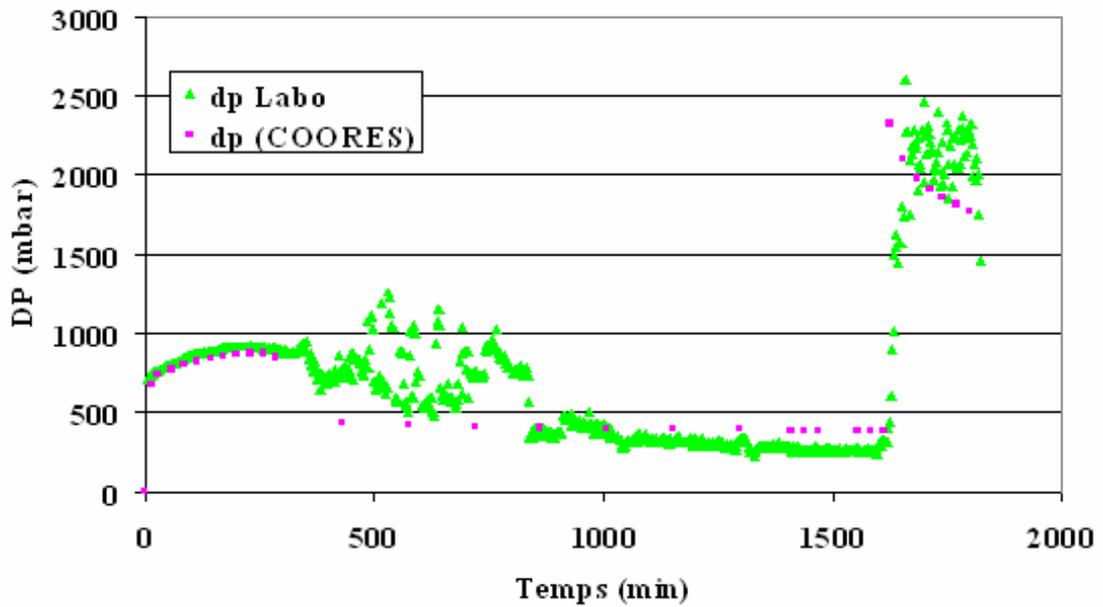


Figure 111 : Comparaison expériences/simulation: pression différentielle (perte de charge). P = 100 bar, T = 80°C, salinité = 150g/L.

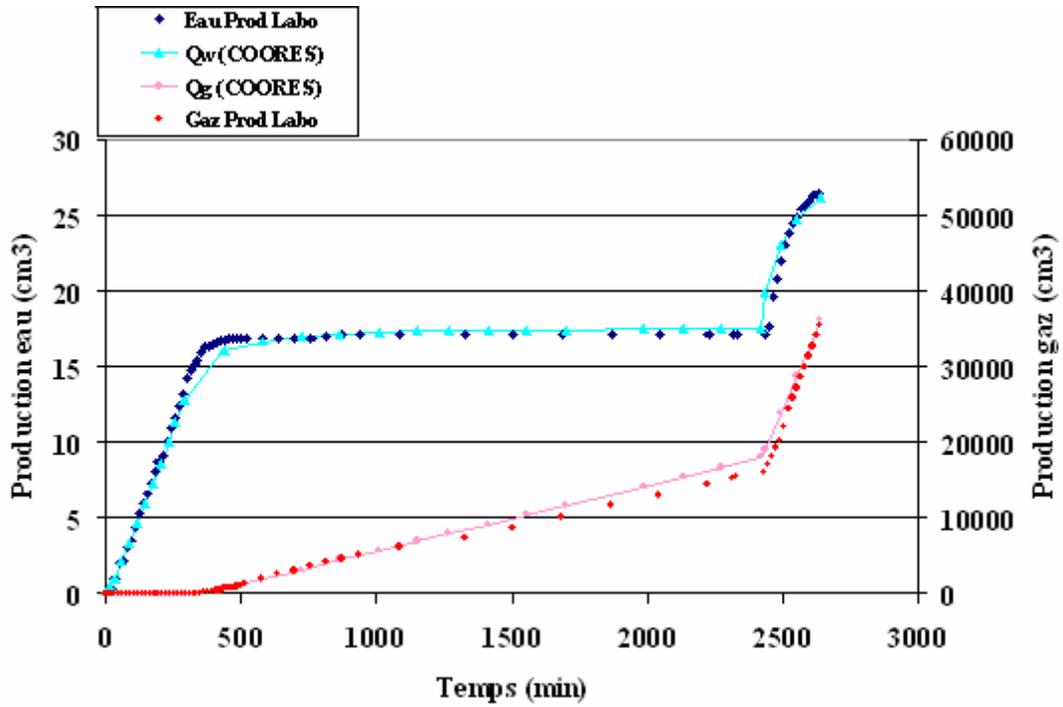


Figure 112 : Comparaison expériences/simulation: fluides produits (P = 80 bar, T = 60°C, salinité = 5g/L).

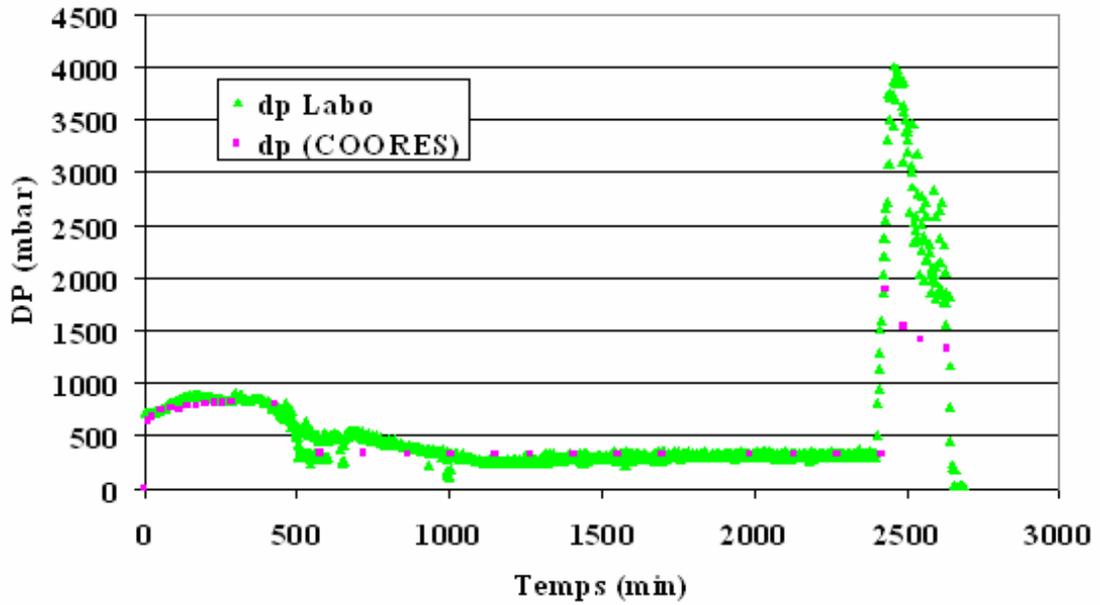


Figure 113 : Comparaison expériences/simulation: pression différentielle (perte de charge). P = 80 bar, T = 60°C, salinité = 5g/L.

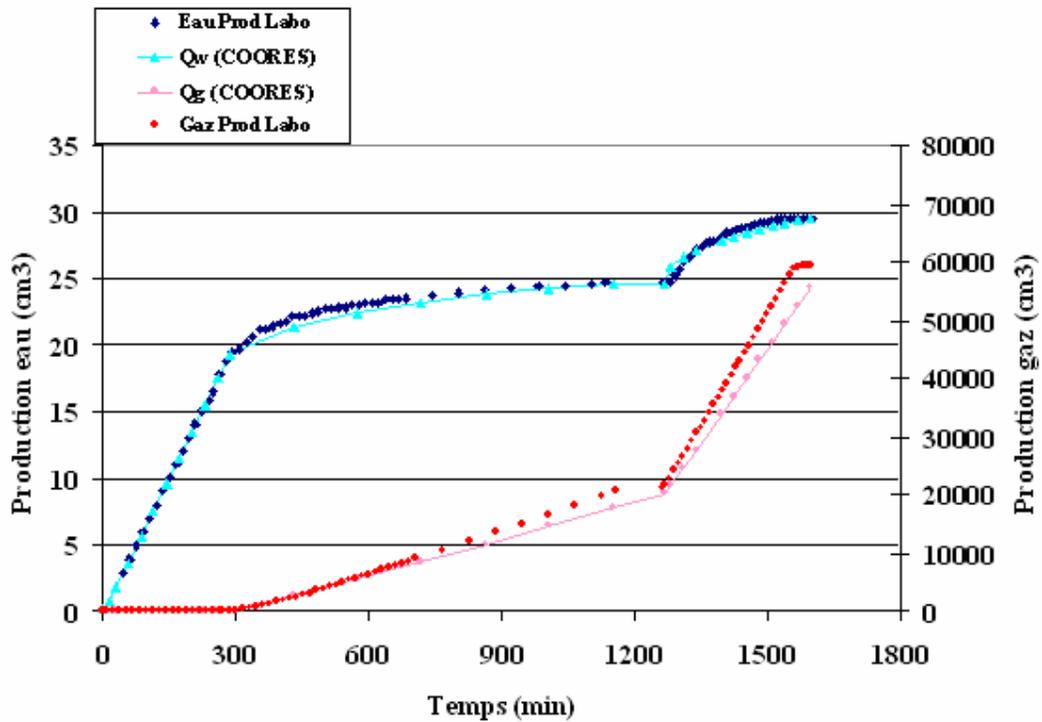


Figure 114 : Comparaison expériences/simulation: fluides produits (P = 140 bar, T = 60°C, salinité = 5g/L).

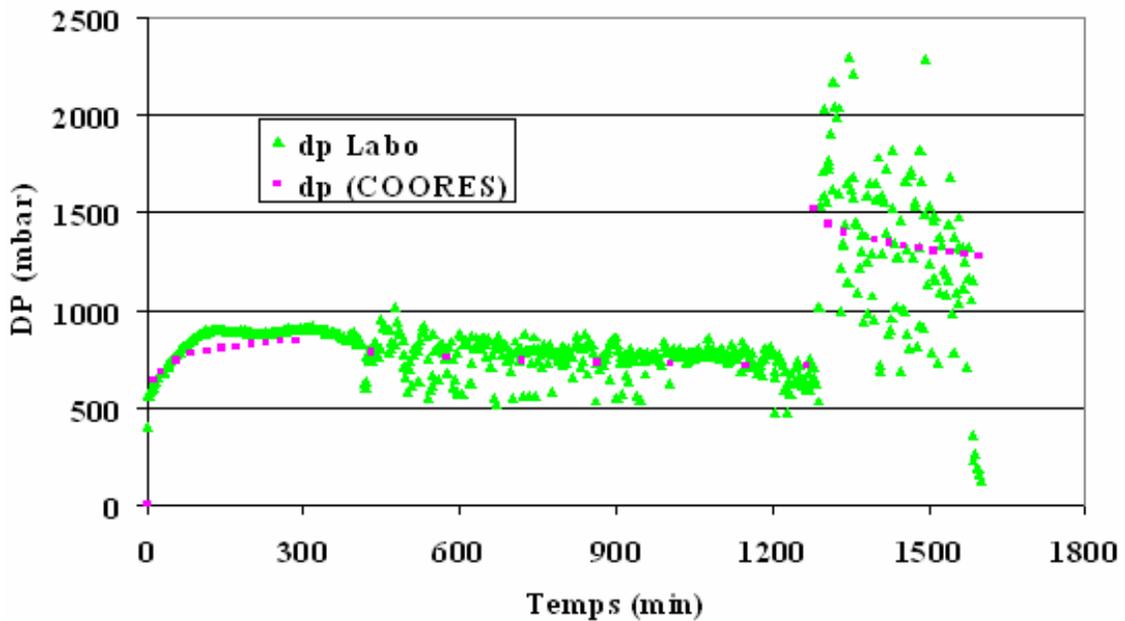


Figure 115 : Comparaison expériences/simulation: pression différentielle (perte de charge). P = 140 bar, T = 60°C, salinité = 5g/L.

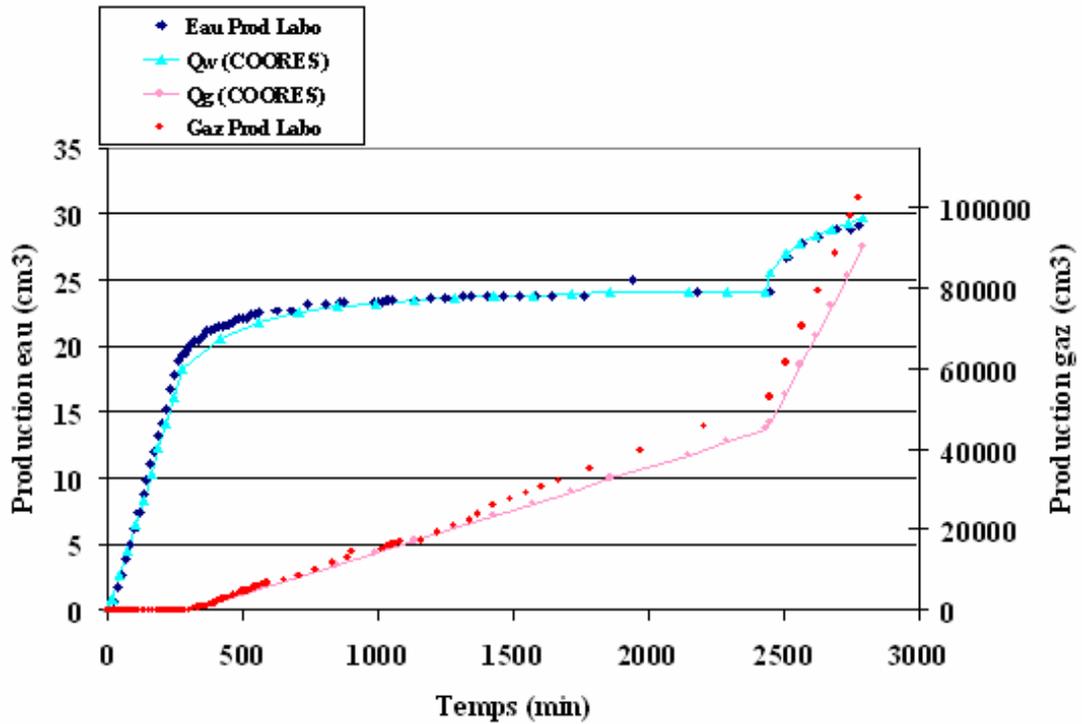


Figure 116 : Comparaison expériences/simulation: fluides produits (P = 180 bar, T = 80°C, salinité = 5g/L).

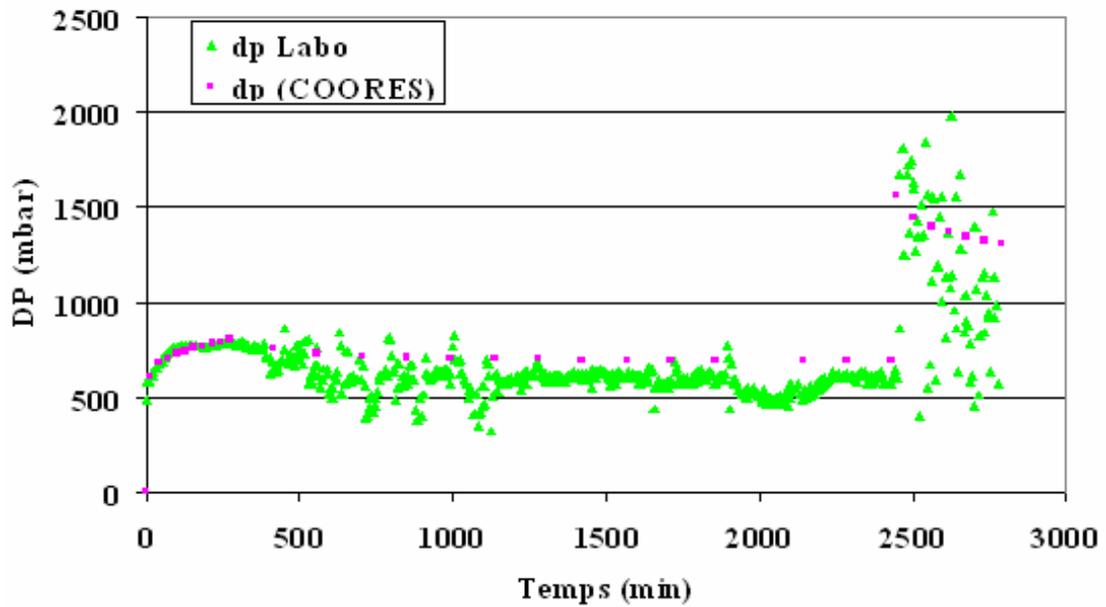
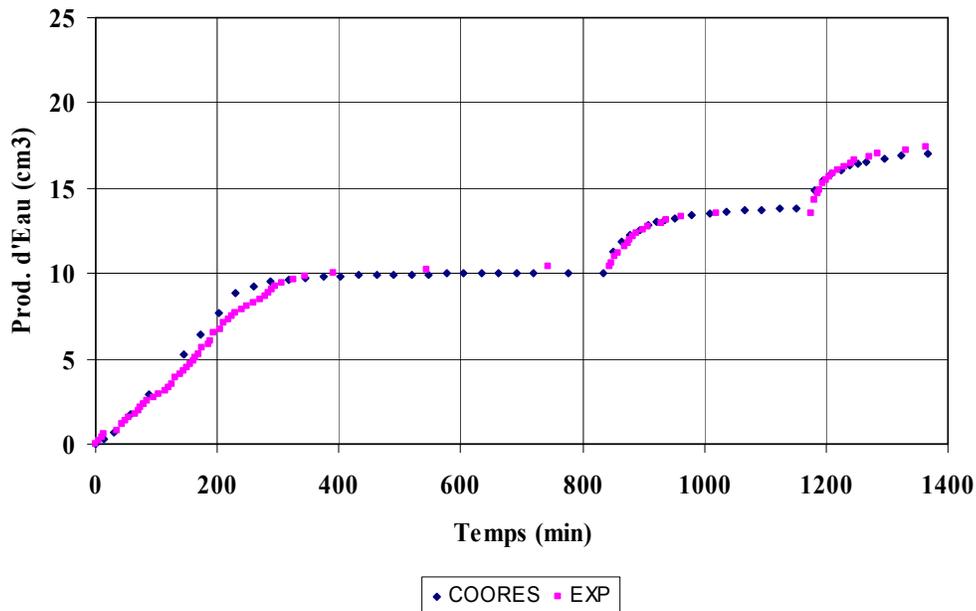


Figure 117 : Comparaison expériences/simulation: pression différentielle (perte de charge). P = 180 bar, T = 80°C, salinité = 5g/L.

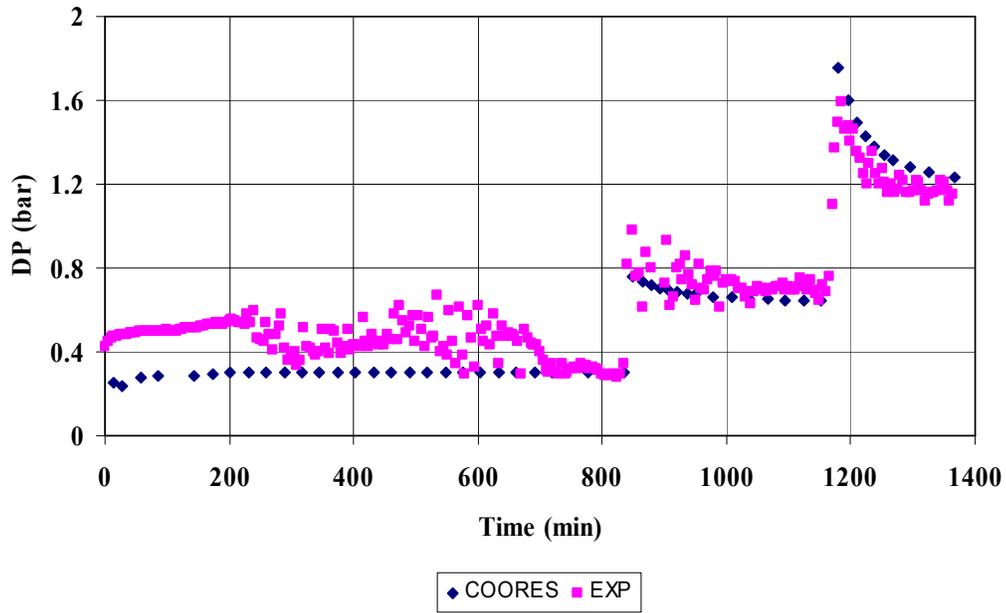
### 3.4.3 Estimation des propriétés pétrophysiques à partir des mesures locales : $P_c$ et $k_r$

Les résultats de production d'eau et de pression différentielle le long de l'échantillon, pour chaque expérience avec mesures locales de saturation, sont présentés dans les Figures 118 à 123. Dans ces figures on montre également le calage historique de chaque expérience. Pour ceci, on a interprété les expériences comme si l'échantillon était homogène (porosité et perméabilité absolue moyennées). Comme point de départ pour le calage historique, on utilise les courbes de  $k_r$  obtenues avec la technique USS pour le système eau-azote et les valeurs obtenues à partir de nos expériences, pour le  $k_r$  de la phase déplacée. Ces valeurs sont calculées avec l'équation 3.3. En ce qui concerne les  $P_c$ , on utilise les valeurs expérimentales obtenues à partir de l'équation 3.3, ce qui nous donne 3 points de  $P_c$  pour chaque expérience. Ces valeurs correspondent à  $\Delta P_i$ ,  $S_{in}(\Delta P_i)$  du fait que le différentiel de pression au moment de la stabilisation est mesuré à l'entrée.  $\Delta P_i$  peut être considéré comme égale à la  $P_c$  du fait que la phase déplacée n'est plus mobile, une fois la stabilisation atteinte, ce qui mène à un profil de pression homogène dans cette phase. Le différentiel de pression mesuré le long de l'échantillon, correspond donc au différentiel de pression entre la phase injectée et la phase déplacée à l'entrée, ce qui est la définition de la pression capillaire.

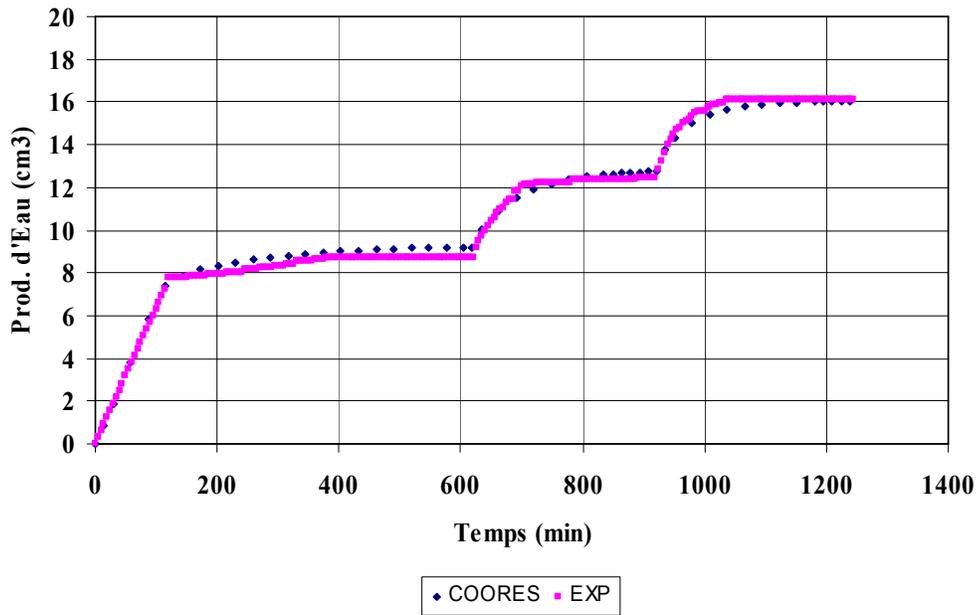
La qualité du calage historique est un indicateur du bon degré de prédiction du modèle utilisé. Les saturations locales mesurées, ainsi que le calage historique de ces valeurs, avec un modèle de simulation homogène sont présentés dans les figures 124, 125 et 126. Dans ces figures on observe qu'il existe des hétérogénéités importantes dans l'échantillon utilisé. On observe également que l'on atteint les niveaux de saturation en gaz les plus forts dans le cas de l'injection du  $CO_2$  dans le milieu de mouillabilité intermédiaire (IW) et que pour ce dernier les profils de saturation sont plus homogènes, par rapport aux autres expériences. Ceci est la conséquence d'un pied capillaire plus faible, et donc une rétention d'eau plus faible vers la sortie de l'échantillon.



**Figure 118 : Production cumulée d'eau pour l'injection de  $CO_2$  dans un échantillon mouillable à l'eau (voir Tableau 12)**



**Figure 119 : Pression différentielle (perte de charge) pour l'injection de CO<sub>2</sub> dans un échantillon mouillable à l'eau (voir Tableau 12).**



**Figure 120 : Production cumulée d'eau pour l'injection de N<sub>2</sub> dans un échantillon de mouillabilité intermédiaire (voir Tableau 12).**

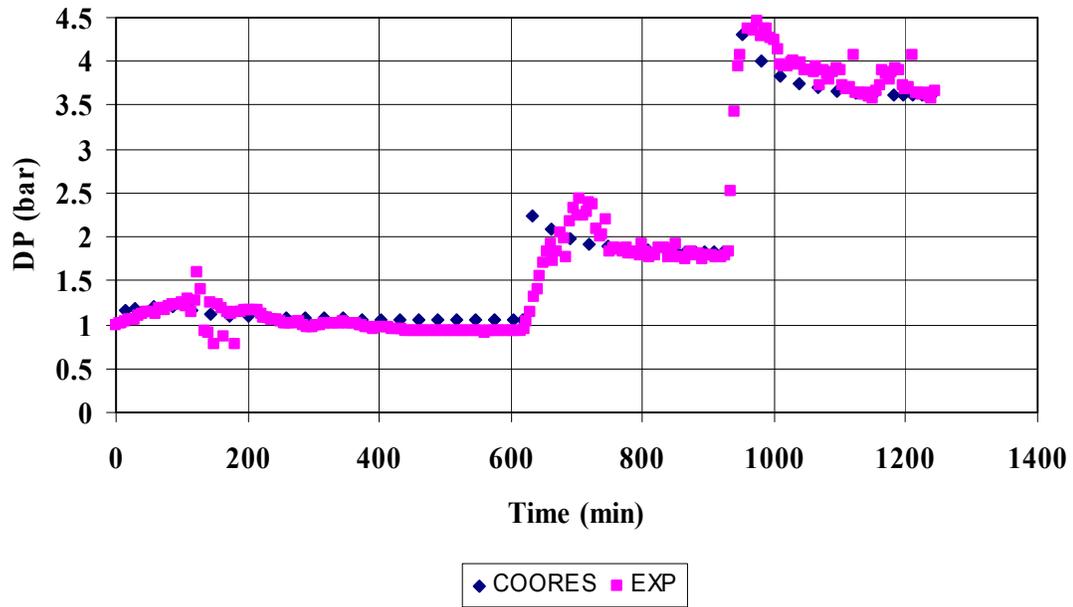


Figure 121 : Pression différentielle (perte de charge) pour l'injection de  $N_2$  dans un échantillon de mouillabilité intermédiaire (voir Tableau 12).

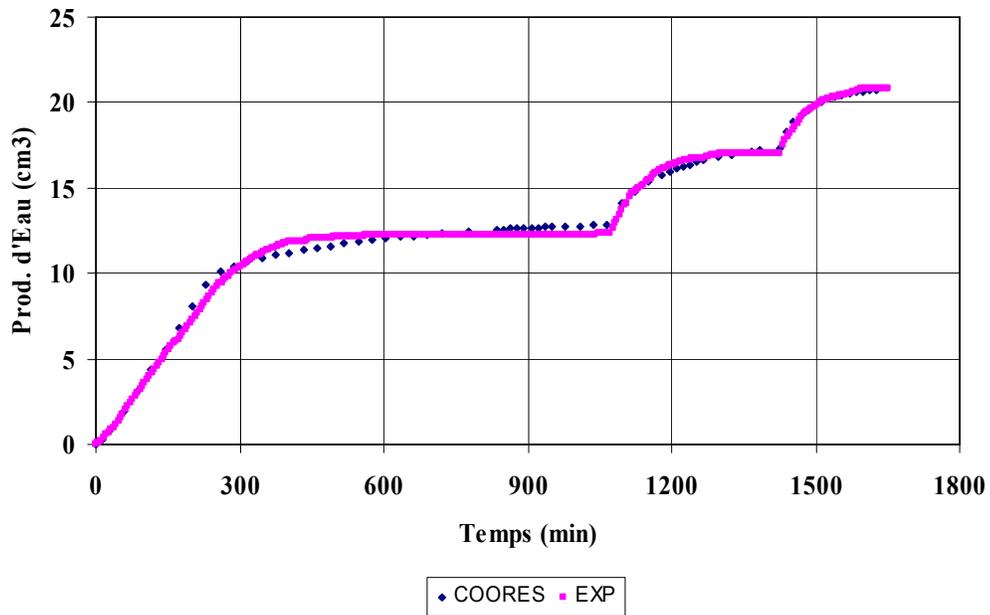


Figure 122 : Production cumulée d'eau pour l'injection de  $CO_2$  dans un échantillon de mouillabilité intermédiaire (voir Tableau 12).

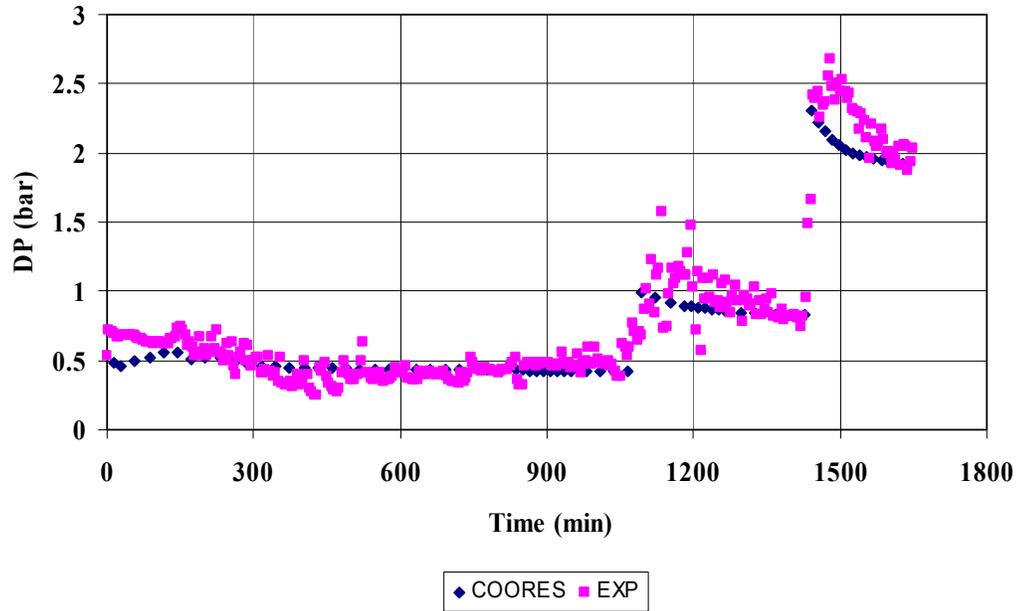


Figure 123 : Pression différentielle (perte de charge) pour l'injection de  $\text{CO}_2$  dans un échantillon de mouillabilité intermédiaire (voir Tableau 12).

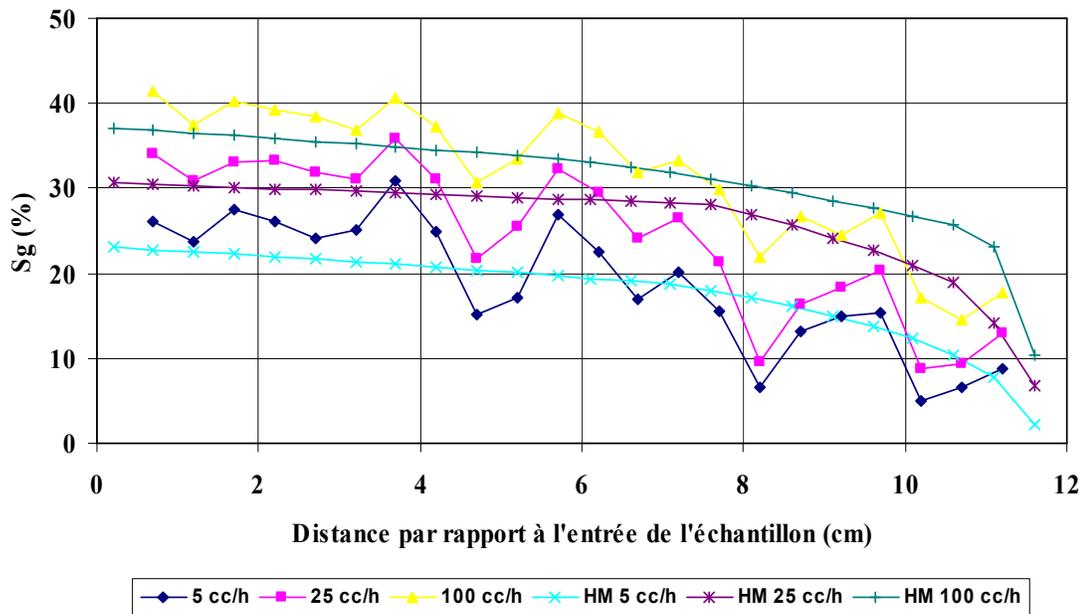


Figure 124 : Saturations locales au long de l'échantillon pour l'injection de  $\text{CO}_2$  dans un échantillon mouillable à l'eau. Valeurs expérimentales et calage historique avec un modèle homogène.

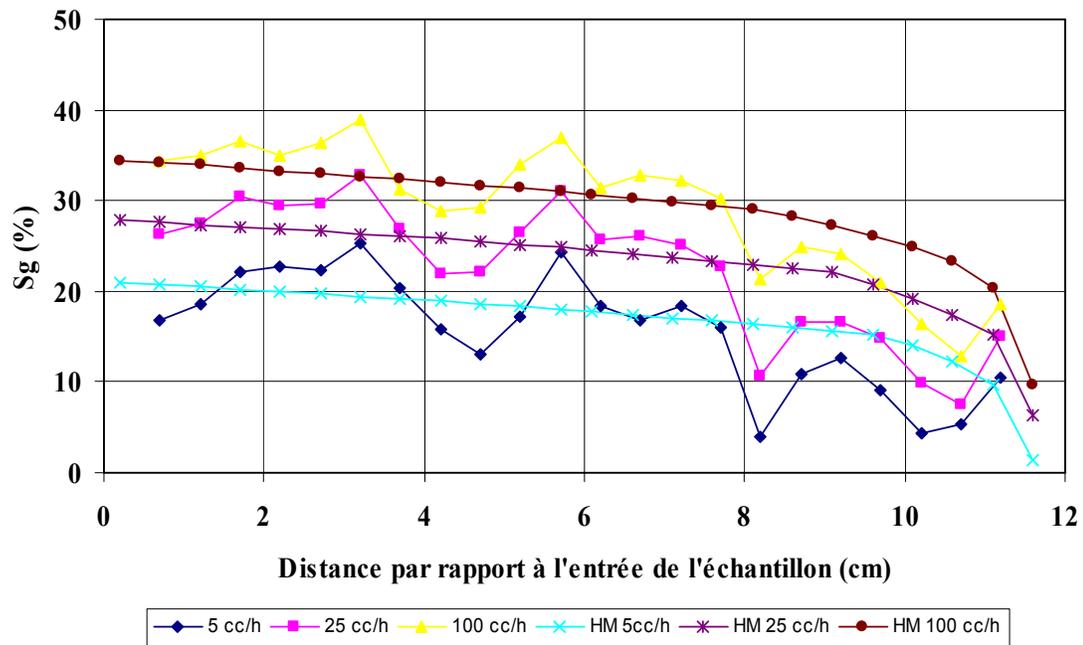


Figure 125 : Saturations locales au long de l'échantillon pour l'injection de  $N_2$  dans un échantillon mouillabilité intermédiaire. Valeurs expérimentales et calage historique avec un modèle homogène.

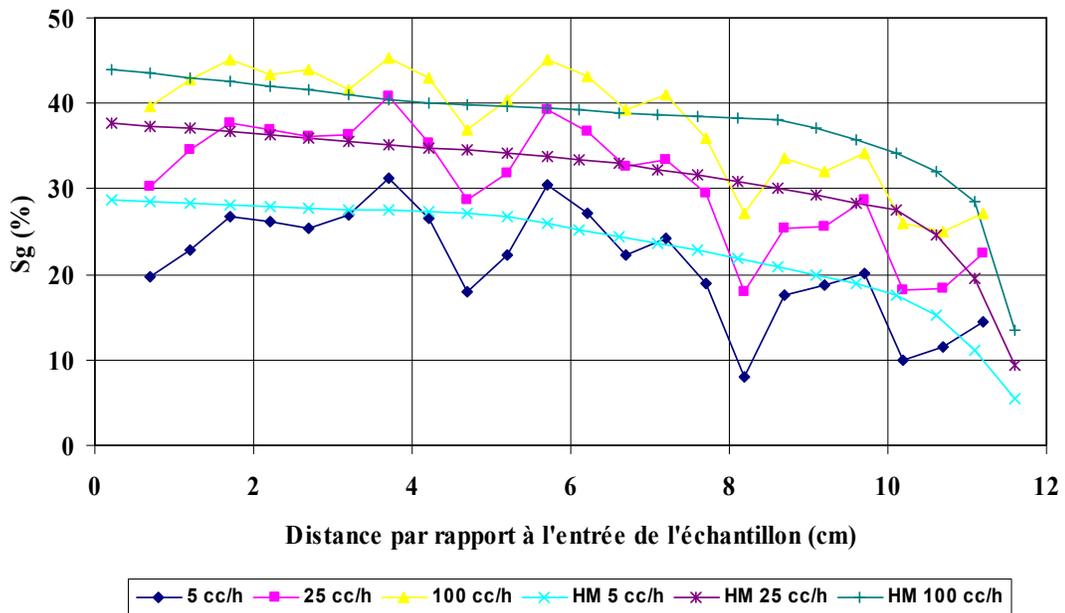
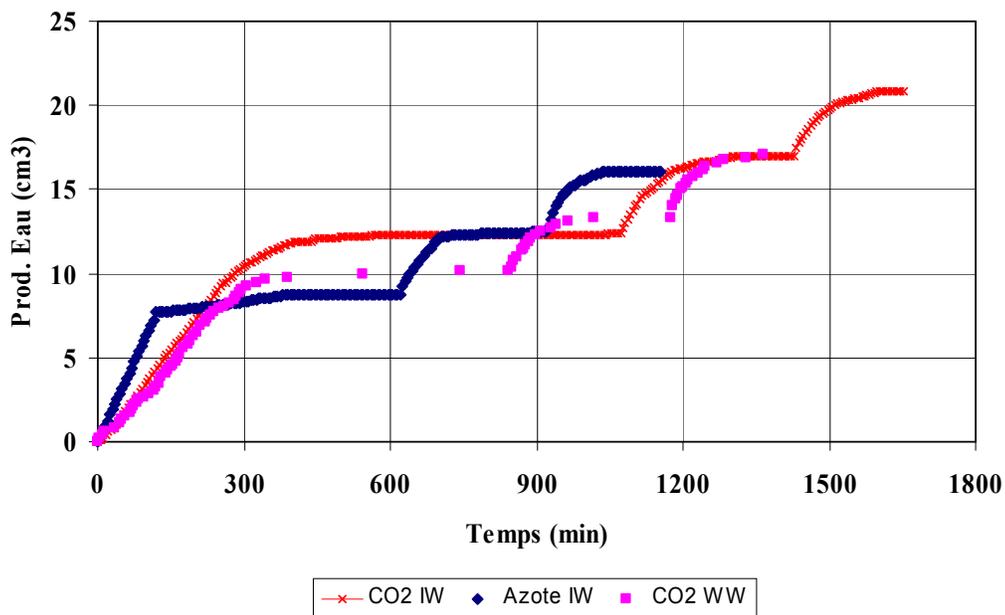


Figure 126 : Saturations locales au long de l'échantillon pour l'injection de  $CO_2$  dans un échantillon mouillabilité intermédiaire. Valeurs expérimentales et calage historique avec un modèle homogène.

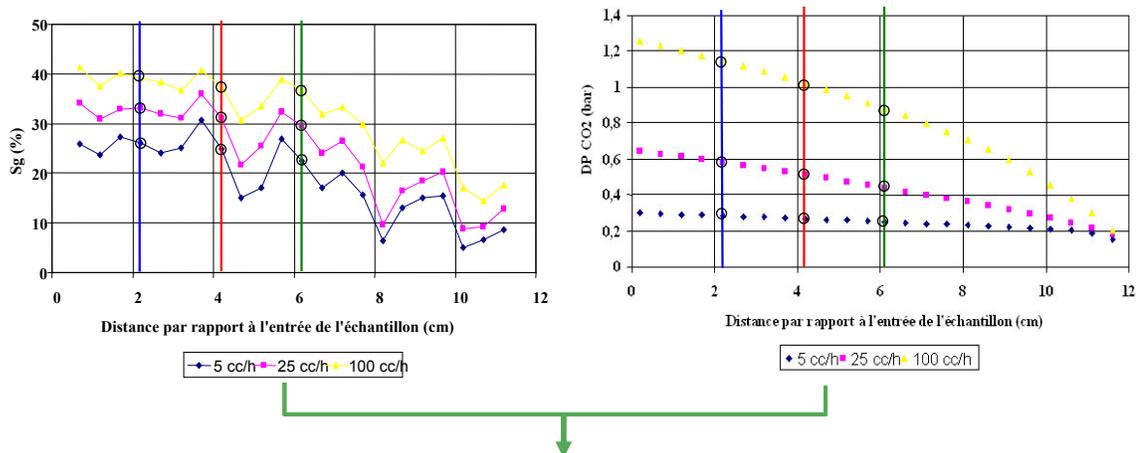
La Figure 127 montre une comparaison de la production d'eau pour chaque expérience. On observe que pour l'injection de CO<sub>2</sub> dans un milieu IW, la production d'eau est systématiquement plus forte que celle correspondant à l'injection de CO<sub>2</sub> pour un milieu WW. Au total, elle est d'environ 20 % supérieure à celle correspondant au milieu WW. Ceci peut être attribué à un balayage plus efficace du CO<sub>2</sub>, du fait d'une affinité entre le CO<sub>2</sub> et la surface solide; ce qui lui permettrait de rentrer dans un nombre de pores plus important. On observe également que pour l'injection du N<sub>2</sub> dans un milieu IW la production est inférieure à celle correspondant à l'injection de CO<sub>2</sub> pour n'importe quelle condition de mouillabilité. Ceci peut être attribué aux effets capillaires, la valeur de l'IFT saumure-N<sub>2</sub> est 2,5 fois plus grande que celle du système saumure-CO<sub>2</sub> pour les conditions thermodynamiques étudiées. En ce qui concerne l'état transitoire, on observe qu'avant le premier palier la pente de la production cumulée d'eau est plus importante pour l'injection de N<sub>2</sub> par rapport aux injections de CO<sub>2</sub>. Cette partie linéaire de la courbe correspond au déplacement du fluide injecté dans l'échantillon avant la percée. Cette différence est la conséquence du fait qu'une partie du CO<sub>2</sub> ne contribue pas à l'écoulement, par un effet de dissolution dans la saumure en place, qui n'est pas saturée en CO<sub>2</sub>. Dans le cas de l'azote, cette dissolution est négligeable par rapport au volume injecté. La production de gaz n'a pas pu être bien enregistrée durant les expériences pour des raisons techniques. Cependant, il est important de remarquer que dans le cas de l'injection de CO<sub>2</sub> dans un milieu IW, on a observé une percée du gaz plus tardive que celle du CO<sub>2</sub> dans un milieu WW.



**Figure 127 : Comparaison de la production cumulée d'eau entre les différentes expériences réalisées.**

#### Calcul de la pression capillaire à partir des mesures locales de saturation

Les profils de pression sont obtenus numériquement par calage, en utilisant un modèle homogène. Les champs locaux de saturation sont, quant à eux, mesurés le long de l'échantillon, par atténuation X. La pression capillaire est ensuite déduite de ces courbes en identifiant sa valeur en chacun des points de mesure le long de l'échantillon (Figure 128).



***Pression capillaire de chaque section  
où la saturation a été mesurée***

**Figure 128 : Schéma d'obtention des points  $P_c(S_g)$**

Les Figures 129, 130 et 131 présentent les résultats obtenus pour chaque expérience. On reporte également dans ces figures la courbe de  $P_c$  obtenue à partir de la porosimétrie mercure (Purcell) et la fonction J de Leverett (voir équation (2.19)) avec un angle de contact de  $0^\circ$ , c'est-à-dire, une mouillabilité franche à l'eau. Pour l'IFT eau- $N_2$ , on a utilisé les valeurs rapportées par Yan *et al.* (2001). Il est important de rappeler que pendant l'altération de mouillabilité de l'échantillon utilisé, la perméabilité absolue du milieu a été réduite d'un facteur 4; ce qui explique la différence d'échelle entre les deux expériences d'injection de  $CO_2$ . Tel qu'on l'a mentionné préalablement, cette réduction de perméabilité absolue ne s'est pas traduite par un changement de la structure poreuse. Ceci permet d'utiliser la fonction J de Leverett avec les données de la porosimétrie mercure effectuée au début de notre étude.

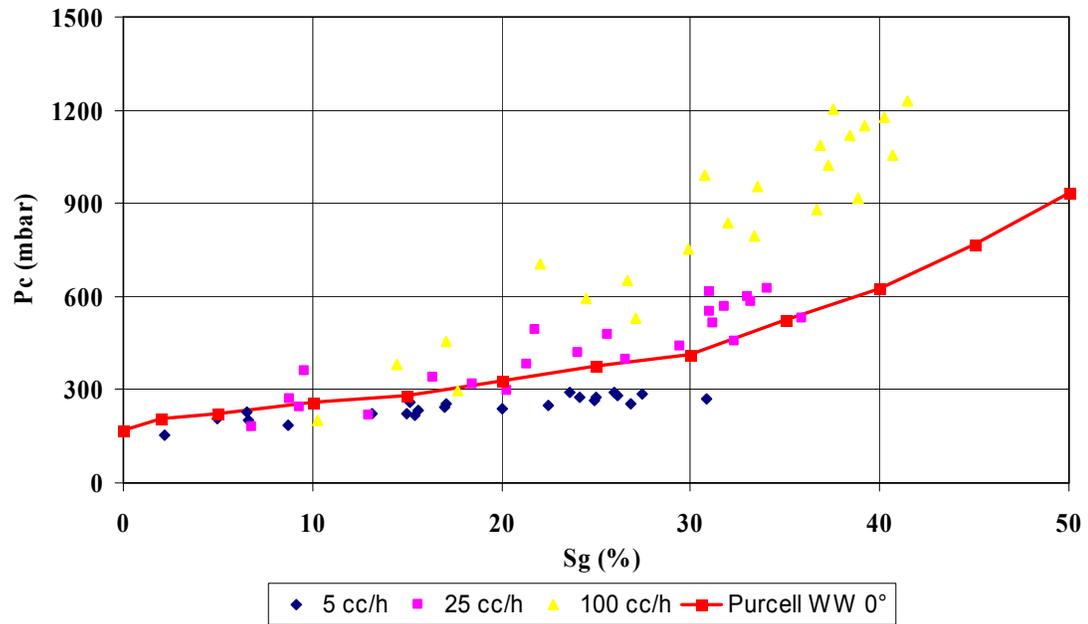


Figure 129 : Ensemble des points de  $P_c(S_g)$  obtenus par injection de  $\text{CO}_2$  dans un milieu WW.

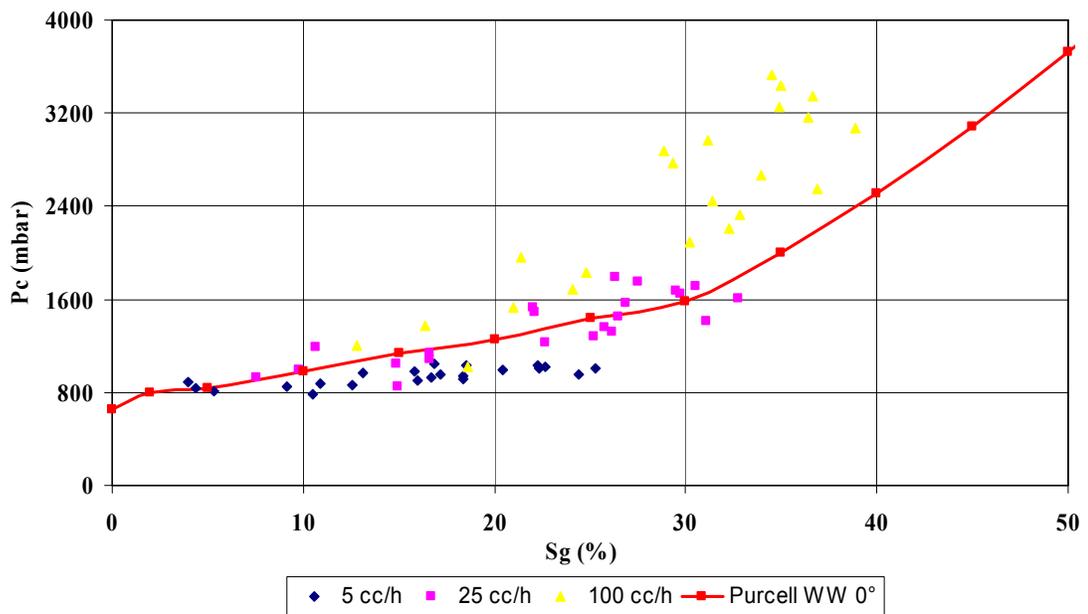
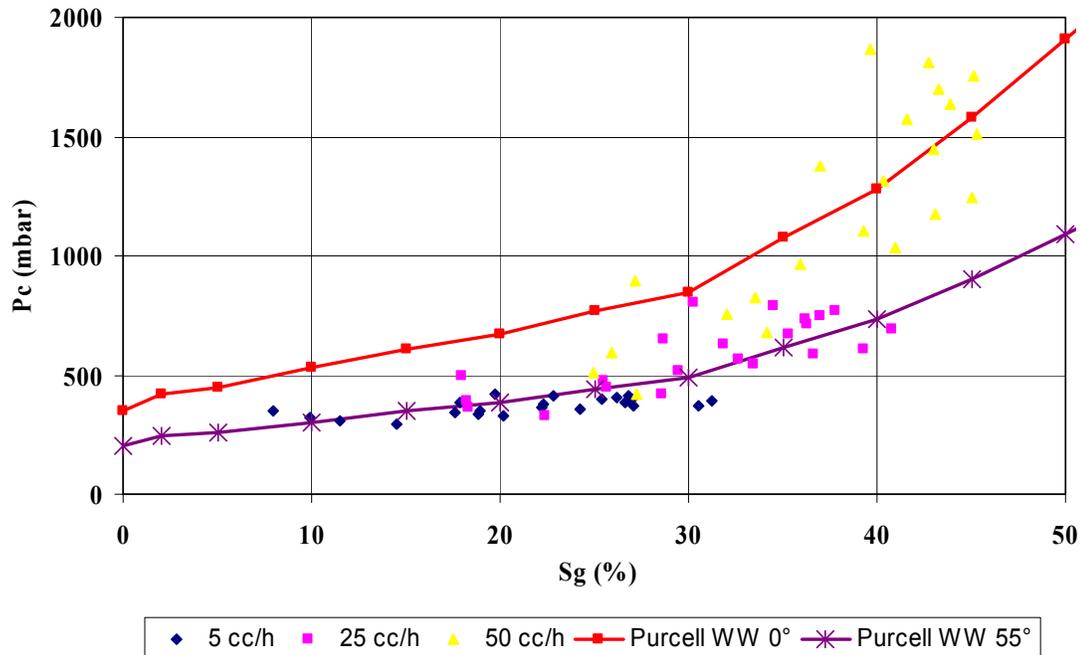


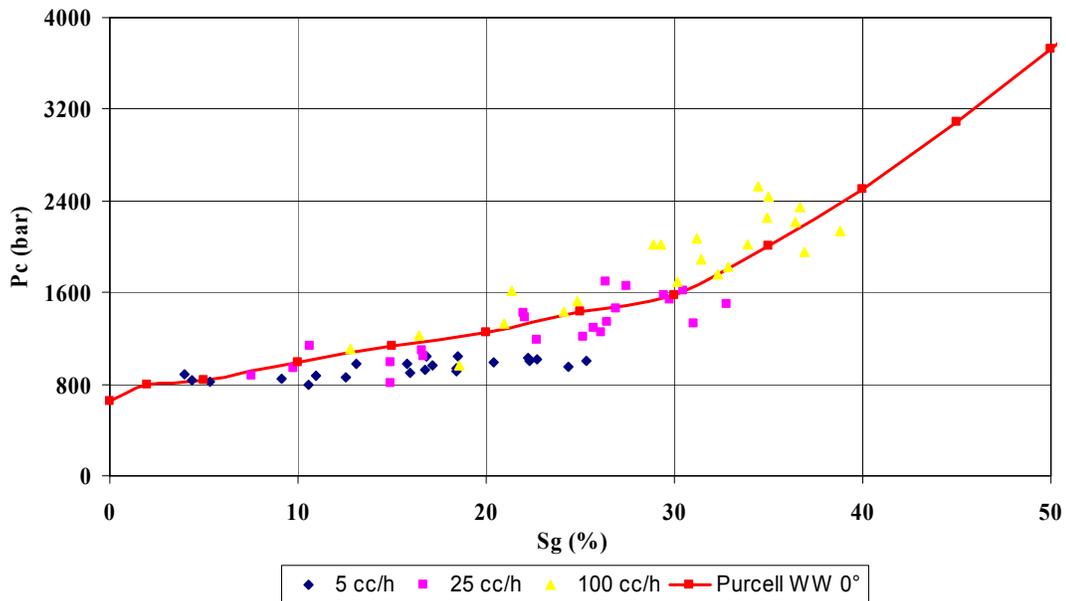
Figure 130 : Ensemble des points de  $P_c(S_g)$  obtenus par injection de  $\text{N}_2$  dans un milieu IW.



**Figure 131 : Ensemble des points de  $P_c(S_g)$  obtenus par injection de  $CO_2$  dans un milieu IW**

Si on compare le jeu des données de  $P_c(S_g)$  obtenu pour chaque expérience avec la courbe de porosimétrie mercure (Purcell), on observe que pour l'injection de  $CO_2$  dans un milieu WW, et pour l'injection de  $N_2$  dans un milieu IW, les points obtenus calent relativement bien avec le Purcell, en utilisant un angle de contact de  $0^\circ$  dans la fonction J de Leverett. Par contre, pour l'injection de  $CO_2$  dans un milieu IW, les valeurs de  $P_c$  locales obtenues ne calent pas avec le Purcell en utilisant un angle de contact de  $0^\circ$ . Pour pouvoir caler ces points avec le Purcell, il faut utiliser un angle de contact d'environ  $55^\circ$ ; ce qui indique une mouillabilité partielle par le  $CO_2$ .

Pour les expériences réalisées à fort débit, on observe une déviation des points obtenus par rapport à la courbe de Purcell. Cet écart peut s'expliquer par le fait que l'on n'atteint pas tout à fait l'équilibre capillaire et que l'on continue de produire de l'eau sans avoir atteint la valeur palier ou que le différentiel de pression le long de l'échantillon continue à descendre. En effet le volume de  $CO_2$  ou de  $N_2$  disponible dans les cellules d'injection est limité et ne permet pas d'atteindre, pour les fortes valeurs de débit, une situation d'équilibre. Les Figures 118 à 123 montrent que les pentes de production d'eau et de différentiel de pression ne sont pas nulles. Cette hypothèse a été vérifiée en extrapolant la valeur du palier de pression correspondant au plus fort débit d'injection, par une loi de type exponentielle, de manière à obtenir un point de pression capillaire plus représentatif. On a choisi pour cela l'expérience pour laquelle on disposait du plus de points, et qui nous semblait la plus proche de l'équilibre. Le résultat est présenté Figure 132. On observe que les points déterminés par cette méthode se rapprochent de la courbe de Purcell avec un angle de contact de  $0^\circ$ , ce qui confirme les comportements observés à faible débit. On ne peut, cependant, pas faire ce type d'extrapolation avec les expériences pour lesquelles on dispose de peu de points de mesure expérimentaux.



**Figure 132 : Points de  $P_c(S_g)$  obtenus par injection de  $N_2$  dans un milieu IW après utilisation d'une loi d'extrapolation exponentielle pour atteindre la stabilisation au plus fort débit.**

Pour assurer la validité des valeurs de  $P_c$  locales il est nécessaire d'introduire ces valeurs dans notre modèle de simulation pour obtenir les profils de saturations hétérogènes et faire une comparaison avec ceux obtenus expérimentalement. Les Figures 133, 134 et 135 montrent les profils de saturation expérimentaux vs. ceux obtenus à partir des valeurs de  $P_c$  locales. Si on compare ces profils avec ceux du modèle homogène (Figures 124, 125 et 126), on observe une amélioration très significative du calage des profils expérimentaux. Une itération est suffisante pour obtenir cette amélioration, sans avoir besoin de modifier les courbes de  $k_r$ .

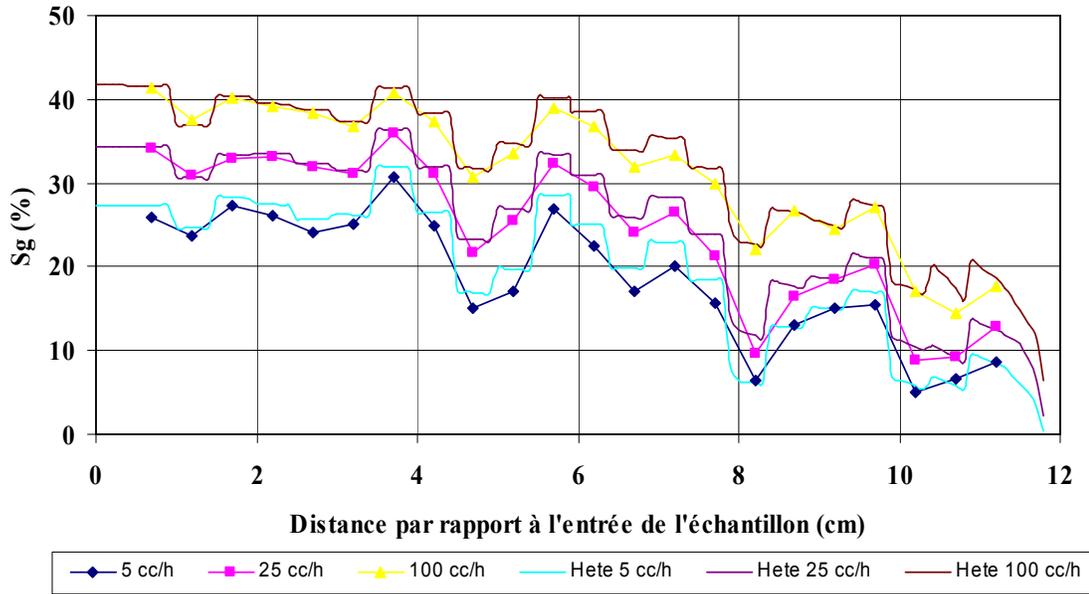


Figure 133 : Calage historique des profils de pression avec les valeurs de  $P_c$  locales.  
Injection du  $CO_2$  dans un milieu WW.

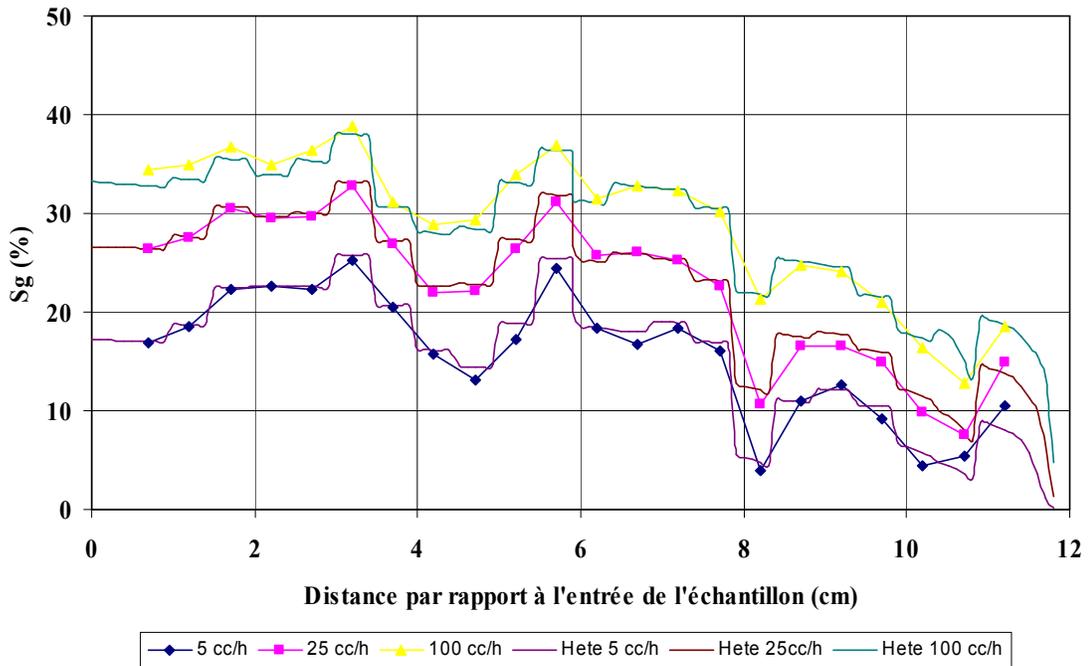
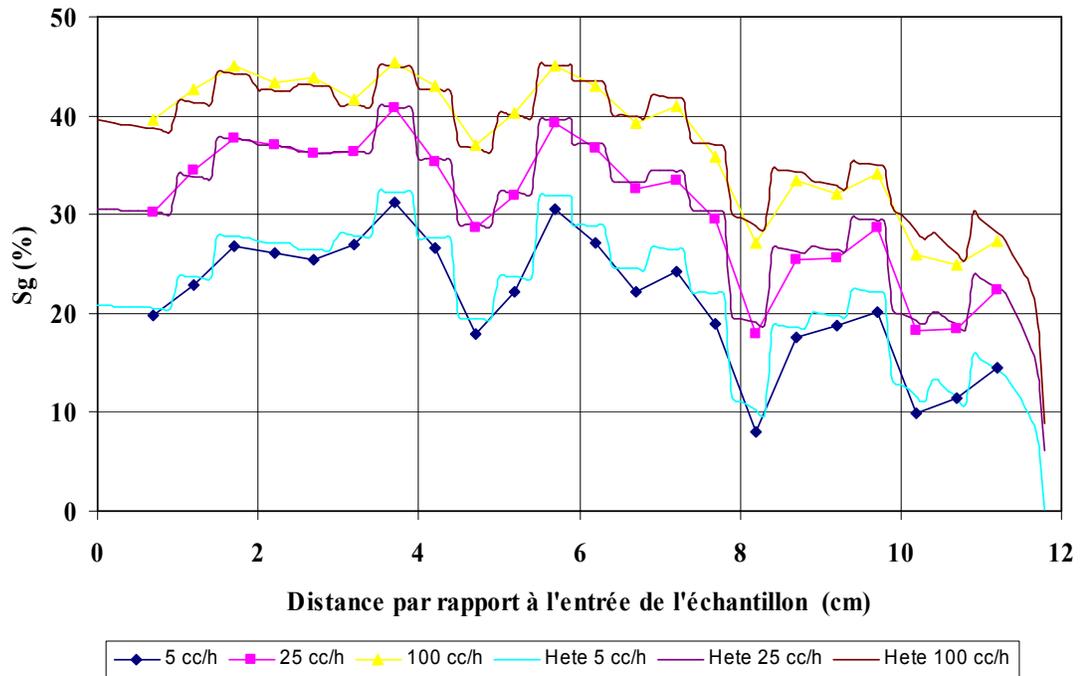


Figure 134 : Calage historique des profils de pression avec les valeurs de  $P_c$  locales.  
Injection du  $N_2$  dans un milieu IW.



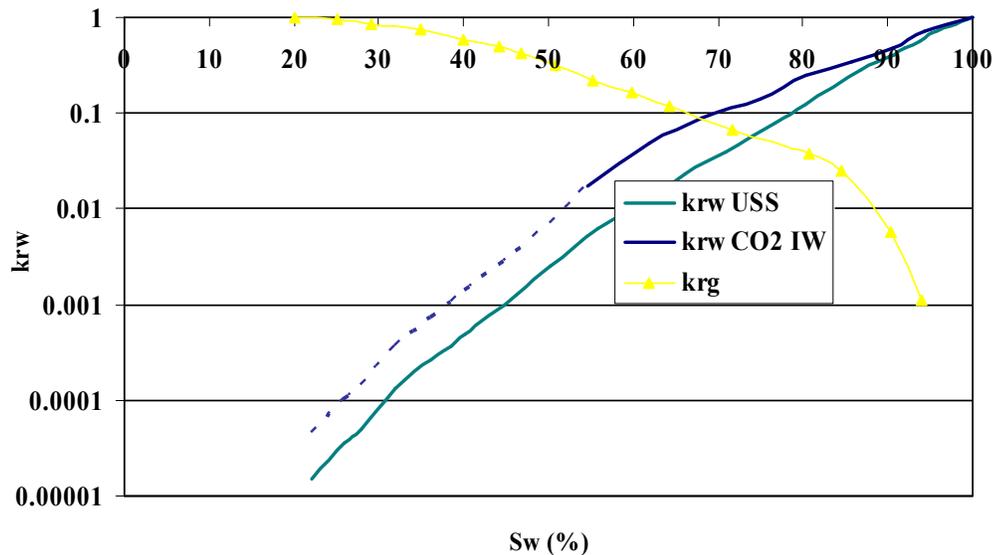
**Figure 135 : Calage historique des profils de pression avec les valeurs de  $P_c$  locales.  
Injection du  $\text{CO}_2$  dans un milieu IW.**

#### Détermination des courbes de $k_r$ à partir des calages historiques

De même que pour les expériences sans mesure locale, les courbes de  $k_r$  gaz-eau immiscibles ont été utilisées pour le calage historique. Tel qu'on l'a mentionné précédemment, ces courbes ont été estimées par calage historique des données expérimentales obtenues en conditions ambiantes avec la technique USS (voir Figure 100). Pour l'expérience d'injection de  $\text{CO}_2$  dans un milieu WW ainsi que pour l'expérience d'injection d'azote, il n'a pas été nécessaire de modifier les courbes de  $k_r$  pour le calage historique des expériences. Ceci est cohérent avec les observations faites à partir du calage historique des expériences sans mesure locale. Pour le calage historique de l'injection de  $\text{CO}_2$  dans un milieu IW, il est nécessaire de faire une modification importante de la perméabilité relative de la phase eau pour pouvoir caler les résultats expérimentaux (voir Figure 136). Ceci indique que si le  $\text{CO}_2$  mouille partiellement la surface, il y a une amélioration de la mobilité de la phase eau; ce qui est cohérent avec un démouillage partiel de la surface par rapport à cette phase.

Toutes les observations faites dans cette section montrent clairement que pour un milieu poreux de mouillabilité intermédiaire, le  $\text{CO}_2$  mouille partiellement la surface. Ceci est observé au niveau des profils de saturation (pied capillaire plus faible), de la production d'eau (20% d'eau produite en plus par rapport au milieu WW), des pressions capillaires (plus faibles par rapport au cas WW) et des  $k_{rw}$  plus fortes (démouillage partiel de la phase eau sur la surface). En ce qui concerne le calage historique des expériences, on note la nécessité d'augmenter la perméabilité relative à l'eau pour obtenir un meilleur résultat. Cette augmentation de  $k_{rw}$  est nécessaire car la réduction observée de la pression capillaire ne suffit pas à expliquer l'augmentation de la production d'eau. Toutes ces observations sont en

cohérence avec les visualisations de la distribution des phases effectuées sur les micromodèles.



**Figure 136 : Courbes de  $k_{rw}$  obtenues avec l'interprétation homogène et hétérogène de l'injection de  $\text{CO}_2$  dans un milieu IW et celles obtenue pas USS pour un système azote-eau. Courbe de  $k_{rg}$  unique pour toutes les expériences.**

### 3.5 Conclusions

Ce chapitre a présenté une série d'expériences d'injection de  $\text{CO}_2$  dans des milieux poreux carbonatés. Les premières expériences sont des tests typiques de déplacement effectués sur deux échantillons différents et plusieurs conditions thermodynamiques. Ces tests ont servi à la paramétrisation du modèle de simulation utilisé lors des différentes étapes de notre étude et à évaluer l'efficacité du déplacement (injection du  $\text{CO}_2$  dans un aquifère), ainsi que le mouillage du  $\text{CO}_2$  dans un milieu WW en conditions ambiantes. La deuxième série d'expériences a la particularité d'utiliser des mesures locales par rayons X pour obtenir des informations locales sur les fluctuations des profils de saturation. Cette dernière étape était consacrée à l'étude des propriétés polyphasiques,  $P_c$  et  $k_r$ , pour différentes conditions de mouillabilité. De cette partie de notre étude, nous tirons les conclusions suivantes :

1. Dans cette étude, différentes conditions de réservoir et de salinité ont été étudiées. Les données de production se montrent très sensibles aux conditions thermodynamiques, spécialement aux changements de l'IFT, de la densité du  $\text{CO}_2$  et de la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau.
2. L'évolution du différentiel de pression pendant les expériences sans mesure locale montre un saut de pression lorsque le  $\text{CO}_2$  pénètre dans le milieu poreux pour toutes les conditions étudiées. Ce saut de pression est lié à une pression capillaire de seuil. Ceci est une indication du comportement non mouillant du  $\text{CO}_2$  pour le type d'échantillon (carbonate) et les conditions

thermodynamiques de notre étude. Ce comportement non mouillant du CO<sub>2</sub> pour une surface originellement mouillable à l'eau est confirmé par les valeurs de Pc locales obtenues grâce à l'approche hétérogène. Dans ces conditions, nos résultats montrent qu'il n'est pas nécessaire de faire des expériences spécifiques pour obtenir les courbes de kr en conditions du réservoir.

3. Si le CO<sub>2</sub> est une phase non mouillante, il est possible de simuler toutes les expériences avec un jeu unique de propriétés polyphasiques. Des courbes de kr gaz-eau immiscibles ont été utilisées, pour prendre en compte les mécanismes d'écoulement polyphasiques, et les données thermodynamiques adéquates pour prendre en compte les échanges entre la phase aqueuse et la phase CO<sub>2</sub>. Cette approche permet des simulations prédictives à l'échelle de l'échantillon. Ceci contribue à la qualité des prédictions à l'échelle du réservoir, du fait que différentes conditions de pression et température peuvent se présenter dans différents endroits du réservoir, au cours du temps. Pour être totalement prédictif à cette échelle, il est nécessaire de prendre en compte les hétérogénéités du réservoir.
4. L'application de l'approche hétérogène pour prendre en compte les hétérogénéités du milieu, principalement en termes de profils de saturations, a été présentée. Cette approche est basée sur la prise en compte des courbes de Pc locales qui ont été déterminées analytiquement par combinaison des champs expérimentaux locaux de saturation au moment de la stabilisation, et des profils de pression calculés par simulation numérique. Cette démarche est justifiée par le fait que les profils de pression sont moins affectés par la présence d'hétérogénéités que les champs de saturation.
5. L'approche hétérogène a permis d'obtenir une distribution de points de Pc pour les trois expériences réalisées. Ces valeurs de Pc montrent que si le milieu poreux est originellement mouillable à l'eau, en présence de CO<sub>2</sub>, en pression et température, ce dernier ne mouille pas significativement la roche. Par contre, si le milieu poreux présente une mouillabilité intermédiaire, le CO<sub>2</sub> en pression et en température mouille partiellement la roche. Ces résultats sont cohérents avec les observations faites sur micromodèles, où le CO<sub>2</sub> avait un comportement mouillant si le micromodèle était originellement mouillable à l'huile ou de mouillabilité intermédiaire. De même, on retrouve cette cohérence pour les expériences avec un micromodèle mouillable à l'eau pour lequel on n'observait pas de mouillage pour le CO<sub>2</sub> à forte pression et en température. Si on compare les valeurs de Pc obtenues avec la courbe de porosimétrie mercure (Purcell), on observe que pour le plus fort débit, il y a une déviation de la Pc vers des valeurs plus fortes. Cet écart peut être attribué au fait qu'il est difficile d'atteindre l'équilibre capillaire quand le débit d'injection de CO<sub>2</sub> est élevé. Cette hypothèse nécessiterait cependant d'être validée par plus de données expérimentales.
6. Le déplacement d'eau par injection de CO<sub>2</sub> dans un milieu de mouillabilité intermédiaire est plus efficace que dans un milieu mouillable à l'eau. Cette différence n'est pas seulement la conséquence des valeurs de Pc plus faibles, mais aussi d'une amélioration de la mobilité de la phase eau donc d'un incrément de la perméabilité relative de la phase eau (à viscosité constante).

7. Les effets d'un mouillage partiel du  $\text{CO}_2$  sur le stockage géologique ont été discutés dans le chapitre précédent. Il est évident que ce mouillage aura pour conséquence des valeurs de la pression capillaire de seuil de la roche couverture plus faibles; ce qui est défavorable pour l'étanchéité d'un site de stockage donc sur sa capacité de stockage et sa tenue dans le temps. En ce qui concerne l'écoulement dans le réservoir, les valeurs de  $P_c$  plus faibles ainsi que l'augmentation du  $k_{rw}$  devraient avoir comme conséquence un déplacement de l'eau dans le réservoir plus efficace et donc des saturations en  $\text{CO}_2$  plus fortes le long du réservoir.



## **4 Étude numérique de l'influence de la mouillabilité sur le stockage de CO<sub>2</sub>**



*Traditionnellement, le gaz est considéré comme le fluide le moins mouillant dans les systèmes tri- ou diphasiques. Les résultats expérimentaux de cette thèse montrent que pour des milieux mouillables à l'huile ou de mouillabilité intermédiaire, le CO<sub>2</sub> peut mouiller la surface. Ce mouillage dépend fortement des conditions de pression de température. Cependant, nos expériences en micromodèle sont du type qualitatif, ce qui rend difficile l'extrapolation des résultats à l'échelle du réservoir. Pour cette raison nous avons tenté une approche semi-quantitative basée sur le changement d'échelle depuis l'échelle du pore jusqu'à l'échelle du réservoir. Ceci a été réalisé à partir des simulations avec un modèle de réseaux de pores et des simulations numériques de réservoir.*

## **4.1 Introduction**

Des approches semi-quantitatives basées sur l'analyse d'images dans le but d'estimer l'évolution des saturations dans nos micromodèles en fonction de la pression et de la température ont été évaluées. Ce type d'approche a déjà été utilisé par Sorhabi *et al* (2001, 2005) pour estimer la performance d'un procédé d'injection WAG (de l'anglais *Water Alternating Gas*) avec des micromodèles de mouillabilités différentes. Cependant, nos images étant au format VHS, nous devons les imprimer puis les numériser, ce qui nous fournit une qualité d'image très pauvre et rend difficile une approche de type traitement d'images.

Une autre approche qui nous permet d'exploiter nos résultats qualitatifs est basée sur l'utilisation des modèles de réseaux de pores comme celui présenté dans la section suivante.

### *4.1.1 Modélisation par réseaux de pores (de l'anglais Pore Network Modeling, PNM)*

Le premier réseau bidimensionnel de pores interconnectés a été utilisé par Fatt (1956), pour simuler des expériences de drainage primaire. Les principaux modèles de déplacements diphasiques en drainage et en imbibition sont recensés par Dullien (1992). Ces modèles de déplacements en réseaux de pores interconnectés incorporent la physique des écoulements à l'échelle du pore. Ils permettent de prédire les paramètres pétrophysiques tels que les perméabilités relatives, pressions capillaires et résistivité électrique.

Deux approches existent pour simuler le comportement des fluides au sein d'un réseau : une approche basée sur la simulation de microdéplacements avec prise en compte des effets visqueux tout autant que des effets capillaires et où la pression dans une phase connectée n'est pas forcément uniforme, et une approche basée sur les principes de la percolation, considérant les séquences de déplacement comme des séries d'événements (envahissement pore à pore), où les effets visqueux sont négligés et où la série d'événements à l'échelle du pore est initiée par des pressions locales, qui peuvent être différentes des pressions appliquées aux bornes du milieu. La plupart des modèles utilisés actuellement correspondent à la deuxième approche; ce sont des modèles quasi-statiques. Une description détaillée de ces modèles a été faite par Nardi (2006).

Les modèles quasi-statiques sont basés sur le modèle de percolation, mais contrairement à ce dernier, les pressions capillaires changent lorsque le déplacement progresse. Le terme percolation exprime le fait que pour un milieu donné, la perméabilité de Darcy décroît jusqu'à s'annuler pour un taux critique de canaux bouchés et pour une valeur de porosité non nulle. Au dessus de cette valeur critique, le milieu n'est plus perméable, la porosité est dite fermée. Il existe diverses modélisations possibles en ce qui concerne les écoulements:

- Percolation Classique : ce type de modélisation s'applique lorsque l'on effectue un drainage, par palier de pressions, par le fluide non mouillant. Le fluide envahisseur remplit tout d'abord les seuils les plus grands.
- Percolation d'Invasion : lors de cette modélisation, les drainages se font à débit constant et s'effectuent en deux étapes: tout d'abord un remplissage lent des canaux, puis une étape rapide de franchissement du pore, pendant laquelle la pression décroît dans toute la phase liquide non mouillante.
- Percolation Mixte : cette modélisation intervient lors d'expériences d'imbibition, au cours de laquelle l'écoulement peut se faire le long des rugosités. Le comportement des ménisques dans une intersection est assez complexe et dépend du nombre de canaux adjacents à l'intersection remplis par la phase non mouillante. Lenormand et Zarcone (1983) ont défini les différentes configurations d'imbibition.

Les modèles de percolation ont été utilisés pour différents types d'applications dans l'industrie pétrolière ou gazière, et dans des domaines plus liés à l'hydrogéologie, tout d'abord pour mieux comprendre la physique de certains phénomènes et ensuite comme un outil de prédiction. Pyrak-Nolte *et al.* (1990, 1992) ont utilisé ces modèles pour étudier les systèmes fracturés, Jeraud & Salter (1990) pour définir les effets de des changements de géométrie des pores sur les perméabilités relatives, Øren *et al.* (1995) pour décrire les déplacements observés lors de leurs expériences en micromodèle (voir section 2.2.2 de ce rapport). Actuellement, la plupart des efforts fournis sur ce type de modèles sont consacrés aux écoulements triphasiques (Laroche *et al.* (1999), van Dijke *et al.* (2001, 2003), Piri & Blunt (2005) et Nardi (2006)). Néanmoins, la plupart de ces modèles ne sont pas satisfaisants parce qu'ils ont été développés à partir des données diphasiques donc ils ne tiennent pas compte des mécanismes de déplacement typiquement triphasiques (Nardi (2006)).

Le modèle utilisé dans cette thèse est basé sur une modélisation de percolation d'invasion pour un système diphasique gaz-eau. Ce modèle a été développé par le département de pétrophysique de l'IFP.

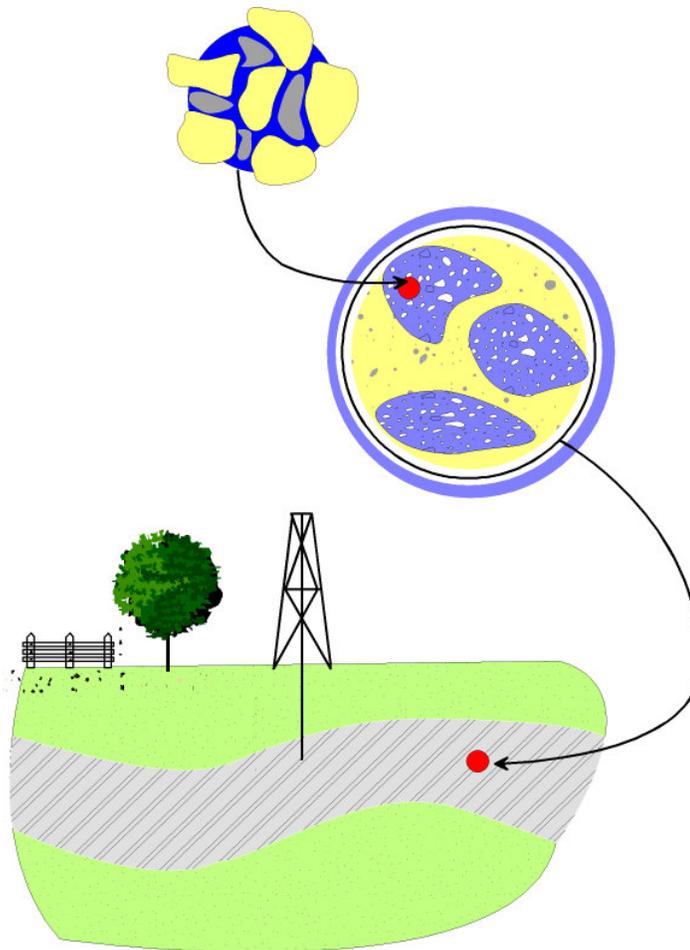
#### 4.1.2 Notre approche

Dans notre approche on est parti du modèle utilisé par Egermann *et al.* (2006b) pour faire le calage des courbes de  $P_c$  et de  $k_r$  obtenues sur un échantillon. Dans nos expériences en micromodèles, on a observé que dans certaines conditions le  $CO_2$  peut mouiller la surface. On a donc imposé différents angles de contacts dans le modèle de réseaux de pores pour obtenir les courbes de  $P_c$  et de  $k_r$ . Le modèle dont on dispose ne nous permet pas de travailler avec des angles de contact supérieurs ou égaux à  $90^\circ$ ; c'est à dire que le modèle ne nous permet de travailler qu'avec des réseaux où l'écoulement se produit par films d'eau.

Pour les courbes de  $P_c$ , l'avantage d'utiliser ce type de modèle est qu'il est possible d'estimer l'effet du piégeage capillaire; ce qui n'est pas possible si on utilise fonction  $J$  de Leverett. Son utilisation a comme résultat un décalage de la courbe originale de  $P_c$  qui correspond à la variation de certains paramètres (porosité, perméabilité, angle de contact et tension interfaciale), cependant les valeurs de saturation de la courbe originelle restent constantes.

$$J(S_w) = \frac{P_c}{\gamma \cos \theta} \cdot \sqrt{\frac{k}{\phi}} \quad (5.1)$$

où  $J$  est considéré comme une constante si les structures poreuses en question ont une topologie similaire. La Figure 137 montre les différents échelles qu'on étudie dans cette partie de la thèse. La Figure 138 montre la géométrie de notre modèle de réseaux des pores.



**Figure 137 : Différentes échelles à étudier pour un réservoir : pore-échantillon-réservoir.**

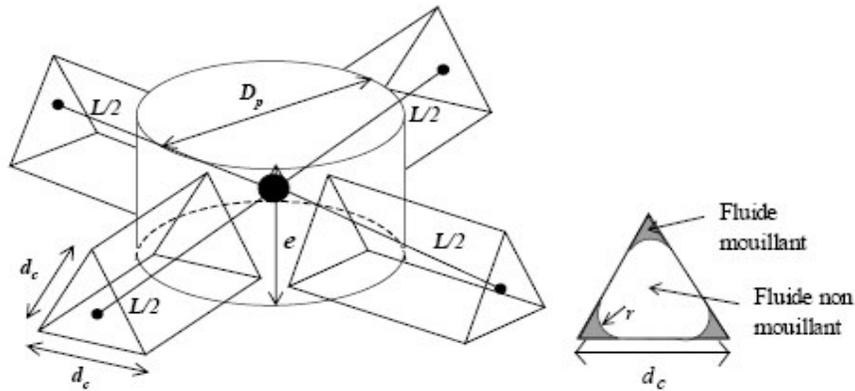


Figure 138 : Géométrie du modèle de réseaux des pores utilisé.

Dans notre étude nous nous sommes intéressés à trois angles de contact différents:  $0^\circ$  (complètement mouillable à l'eau),  $50^\circ$  et  $80^\circ$ . La Figure 139 montre les courbes de  $P_c$  obtenues pour chaque angle de contact. La détermination des courbes de perméabilités relatives est moins précise. Quand on passe de  $0^\circ$  à  $80^\circ$  on réduit considérablement l'affinité entre l'eau et le milieu, on s'attendrait donc à une augmentation de la mobilité de l'eau, même si on ne passe pas d'une configuration de mouillabilité franche à l'eau à une mouillabilité franche au  $\text{CO}_2$  (Anderson, 1987). Cette augmentation de la mobilité de l'eau devrait se traduire par une augmentation du  $k_{rw}$  pour la gamme des saturations correspondante à injection de  $\text{CO}_2$  dans un milieu saturé en saumure ( $S_g$  entre 0 et 0,5 (Grigg et Svec, 2006)). Dans la Figure 140 on n'observe des petites différences dans les courbes de  $k_r$  qu'aux fortes  $S_g$ , pourtant ce niveau de  $S_g$  serait difficilement atteint dans le cas d'une injection de  $\text{CO}_2$  dans un aquifère; ces différences ne sont donc pas significatives pour notre étude. Pour cette raison, on a limité l'utilisation du modèle de réseaux de pores à l'estimation des courbes de  $P_c$ . On voit aussi que la modélisation montre un piégeage important quand on augmente l'angle de contact; ce qui n'aurait pas été possible avec la seule prise en compte de la fonction  $J$  de Leverett.

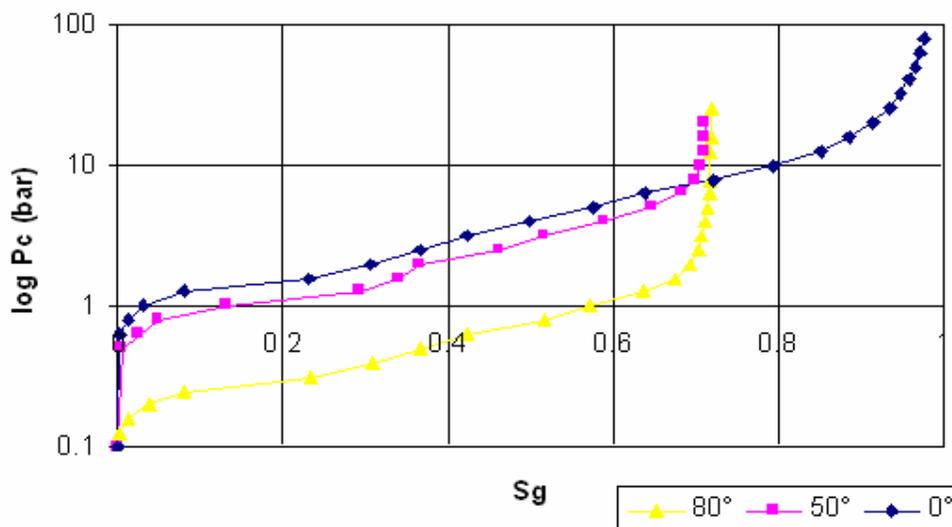


Figure 139 : Courbes de  $P_c$  vs.  $S_g$  pour différents angles de contact. Modèle de réseaux de pores.

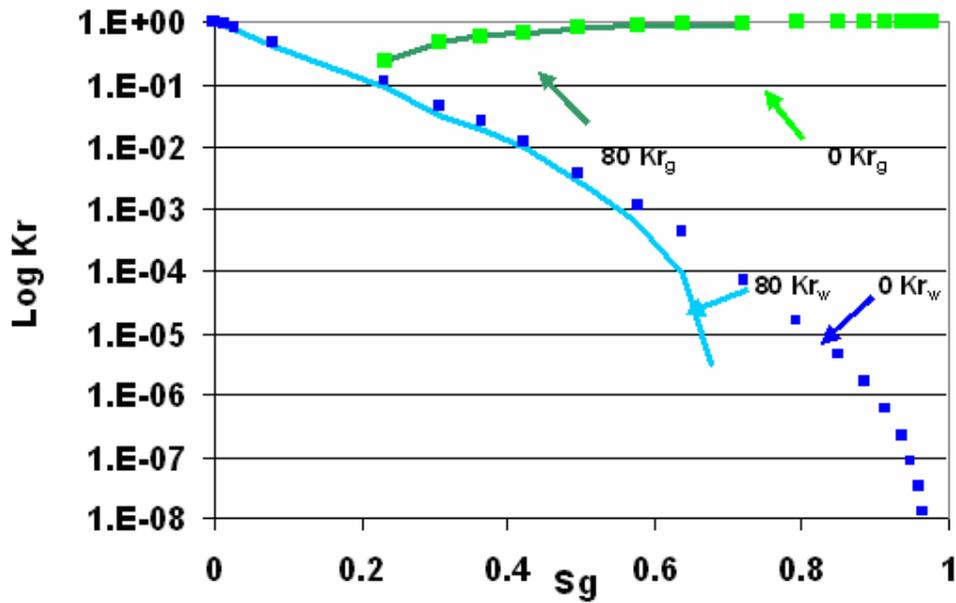


Figure 140 : Courbes de  $k_r$  vs.  $S_g$  pour différents angles de contact. Modèle de réseaux de pores.

#### 4.2 Échelle de l'Échantillon

Pour l'échelle de l'échantillon on utilise un modèle qu'on appelle Lavoux 7, lequel à une perméabilité assez faible, 2 mD, et une porosité de 23%. Dans ce modèle, les courbes de perméabilités gaz-eau ont été obtenues expérimentalement pour un système eau-azote et la courbe de  $P_c$  à partir d'un essai de type Purcell. Les perméabilités relatives et les valeurs de pression capillaire expérimentales ont été calées avec le modèle de réseaux de pores et ensuite, à partir de ce modèle, on a fait varier l'angle de contact de  $0^\circ$  à  $50^\circ$  et de  $50^\circ$  à  $80^\circ$ , d'une mouillabilité très franche à l'eau jusqu'à une mouillabilité intermédiaire. Pour les simulations à l'échelle de l'échantillon on a utilisé le simulateur de réservoir COORES, présenté dans le chapitre 3. L'échantillon simulé a une longueur de 20 cm, il est initialement saturé à 100% avec une saumure de 5 g/L en NaCl et le débit d'injection est fixé à  $5 \text{ cm}^3/\text{h}$ . Ces conditions sont analogues à celles des autres expériences réalisées dans le cadre de cette thèse. Les conditions de notre modèle à l'échelle de l'échantillon sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Modèle de simulation à l'échelle de l'échantillon

Perméabilité Absolue (mD)	2,0
Porosité (%)	23
Longueur (cm)	20
Diamètre (cm)	4,93
VP ( $\text{cm}^3$ )	84,99
Maillage (X x Y x Z)	100 x 1 x 1
Pression (bar)	100

Température (°C)	80
Saumure- g/L NaCl	5,0
Débit de CO <sub>2</sub> Injecté (cm <sup>3</sup> /heure)	5,0

Les Figures 141, 142 et 143 montrent la production d'eau, la production de CO<sub>2</sub> (percée du CO<sub>2</sub>) et la pression différentielle. En ce qui concerne la production d'eau, on a observé qu'une augmentation de l'angle de contact (réduction de l'affinité eau-roche) est tout à fait favorable pour le stockage grâce à un déplacement plus efficace de l'eau de la part du CO<sub>2</sub> injecté. On observe aussi sur la même figure que la stabilisation de la production pour des angles de 80° ou à 50° est plus lente qu'à 0°. D'une part, si on diminue l'affinité du milieu pour l'eau et si on augmente celle pour le CO<sub>2</sub>, ce dernier va s'écouler pas seulement par les gros pores mais aussi par des autres plus petits auxquels il n'accéderait pas si le milieu avait une mouillabilité franche à l'eau. D'autre part l'eau que le CO<sub>2</sub> contacte est possiblement plus mobile du fait de la réduction de l'affinité entre l'eau et surface solide. Ce deux facteurs pourraient expliquer l'augmentation de la production d'eau et aussi une percée du CO<sub>2</sub> plus tardive (voir Figure 142). Ceci peut également avoir une influence sur la mobilité du CO<sub>2</sub>; pourtant, dans ces trois cas on est encore dans un contexte où l'eau se trouve autour des pores et dans les plus petits pores; donc, même si le CO<sub>2</sub> accède à des pores de plus en plus petits, sa perméabilité relative pourrait être peu modifiée. En ce qui concerne la pression différentielle (DP) le long de l'échantillon quand on arrive à une stabilisation, plus l'angle de contact est fort, plus cette pression différentielle est faible. La DP dépend principalement de trois facteurs:  $k_{rg}$ ,  $k_{rw}$  et  $P_c$ . Une fois que la production d'eau devient négligeable, on pourrait faire l'hypothèse que cette phase est immobile donc l'effet de  $k_{rw}$  sur la DP devient aussi négligeable. Dans ce cas, ce qui détermine la DP, à ce niveau, est la  $P_c$ . Finalement, ces résultats sont la conséquence de la différence des courbes de  $P_c$  montrées (Figure 139). Par contre dans la partie transitoire, c'est-à-dire, quand le débit de production d'eau n'est pas négligeable, l'effet du  $k_{rw}$  devient important. La Figure 144 montre la DP dans les 5 premières heures de production. Ici on voit que pour un angle de 80° ou de 50° la DP atteint des valeurs plus fortes par rapport à ceux à 0°. Ceci est la conséquence d'un écoulement d'eau plus significatif pour une  $k_{rw}$  qu'on a supposée indépendante de la mouillabilité à cause des limitations de notre modèle. Dans cette première étape, c'est-à-dire, de l'échelle du pore à l'échelle de l'échantillon grâce au modèle de réseaux des pores (courbes  $P_c$  statiques), on fait le changement d'échelle le plus délicat parce que ces deux échelles sont traitées avec des équations différentes (Celia *et al.*, 2006). A l'échelle du pore on travaille avec la loi de Poiseuille en écoulement polyphasique (voir équation (5.2)) et à l'échelle d'un échantillon on travaille avec l'équation de Darcy généralisée (voir équation (5.3)). Ce changement d'échelle est possible si le modèle de pore est cohérent avec la roche en ce qui concerne la géométrie et la connectivité des pores, la tension interfaciale et la mouillabilité (van Dijke et Sorbie, 2006). Dans notre étude cette cohérence est confirmée à partir du calage du  $P_c$  et  $k_r$  du laboratoire avec le modèle de réseaux de pores.

$$q_i = -g_i \cdot \frac{\Delta p_i}{l}, \text{ pour un tube cylindrique} \quad (5.2)$$

$$Q_i = k \cdot k_{r,i} \frac{A \cdot \Delta P_i}{\mu_i L} \quad (5.3)$$

où  $g_i$  égale à la conductance ( $m^4/Pa.s$ ).

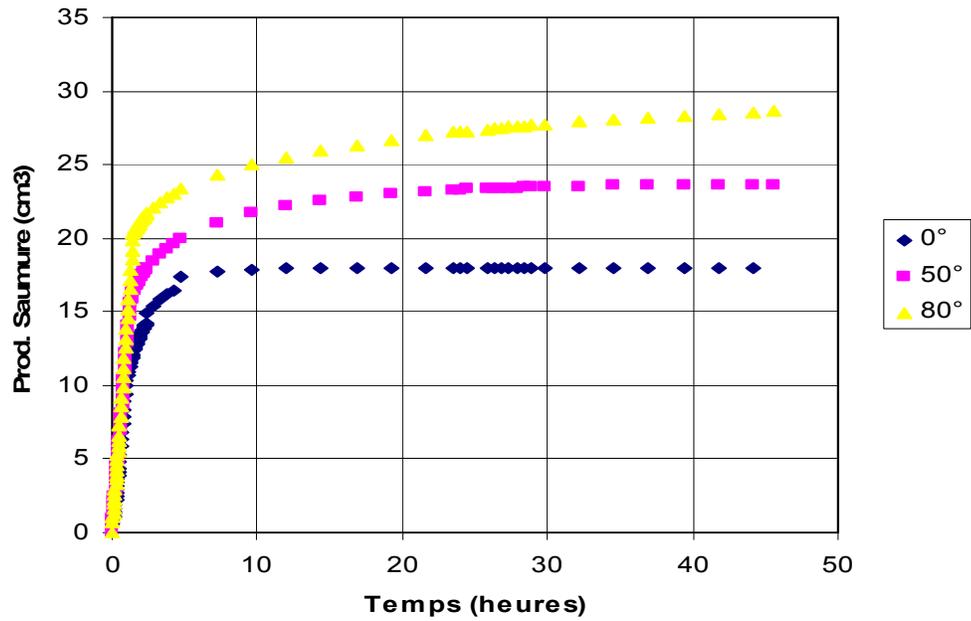


Figure 141 : Cumulé de production de saumure vs. temps. Simulation COORES à l'échelle de l'échantillon.

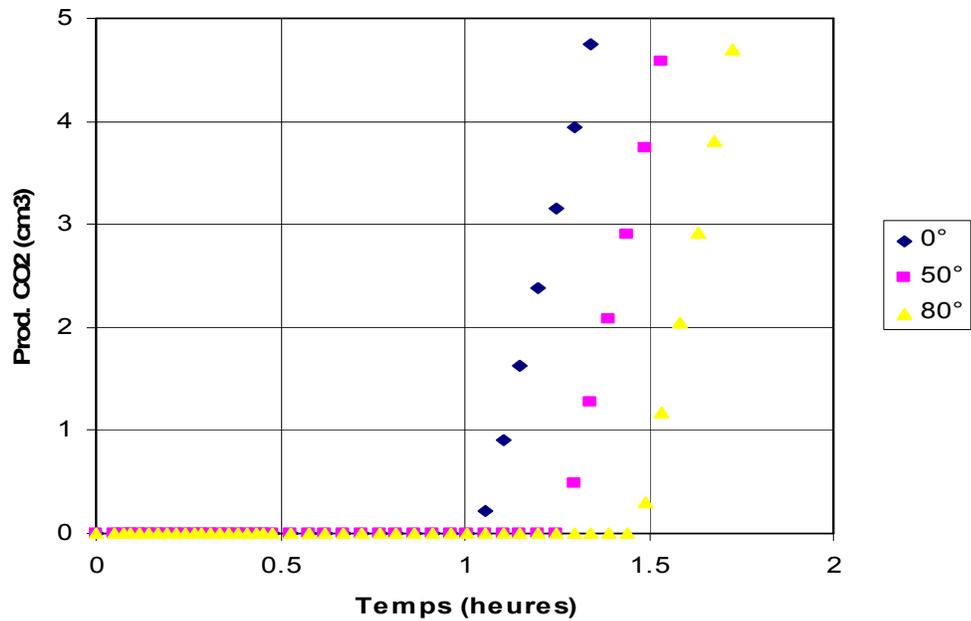


Figure 142 : Cumulé de production du CO<sub>2</sub> (percée du CO<sub>2</sub>) pendant les premières heures de simulation. Simulation COORES à l'échelle de l'échantillon.

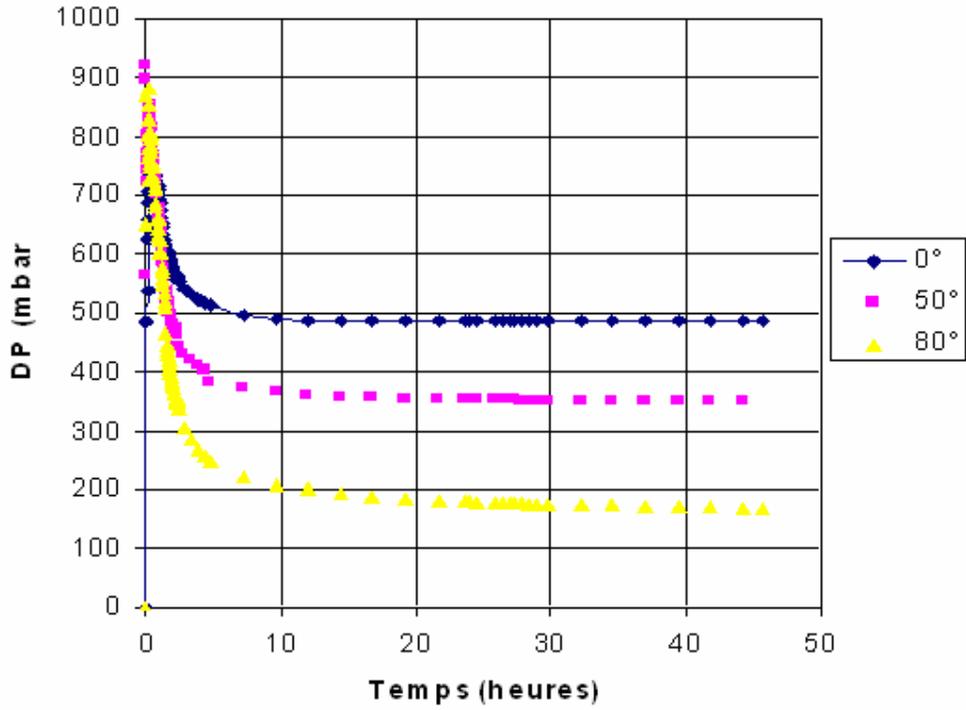


Figure 143 : Différentiel de pression au long de l'échantillon vs. temps. Simulation COORES à l'échelle de l'échantillon.

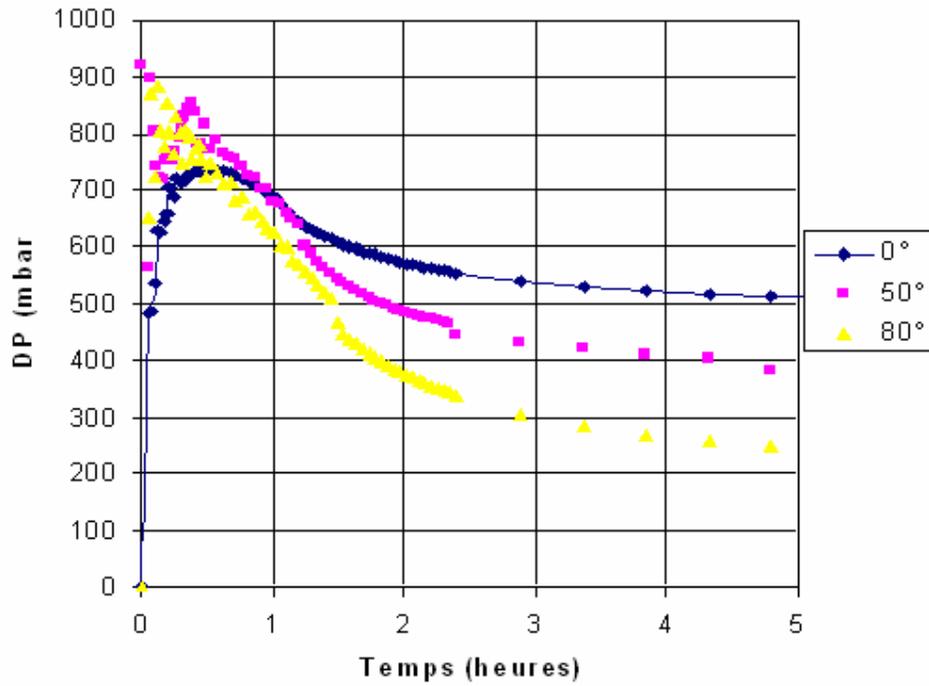


Figure 144 : Différentiel de pression au long de l'échantillon vs. temps. Premières 5 heures. Simulation COORES à l'échelle échantillon.

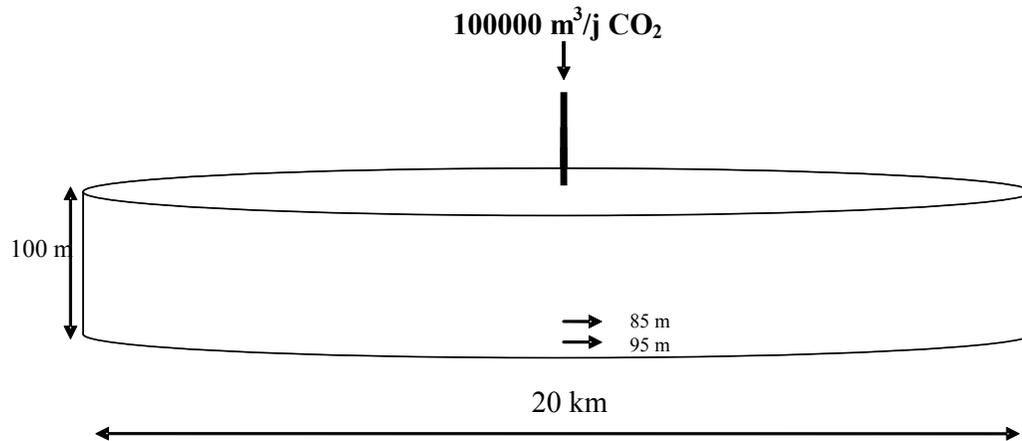
### 4.3 Échelle du Réservoir

Pour étudier l'influence de la mouillabilité à l'échelle du réservoir on a choisi de simuler l'injection du CO<sub>2</sub> dans un aquifère infini. Pour cela, on a cherché l'ordre de grandeur représentatives d'un cas réel (aquifère, quantité de CO<sub>2</sub> injecté par jour et perméabilité absolue). Comme on l'a mentionné antérieurement, on se limite à étudier l'effet de la mouillabilité à partir des modifications de la courbe de Pc due aux limitations du modèle de réseaux de pores utilisé. Pour la simulation de cette échelle on a utilisé le simulateur COORES avec un maillage radial de façon à être le plus représentatif possible de la réalité autour des puits. Les conditions d'injection et les caractéristiques de l'aquifère sont présentées dans le Tableau 13.

**Tableau 13 : Modèle de simulation à l'échelle du réservoir**

Perméabilité Absolue (Darcy)	1,0
Porosité (%)	23
Rayon Max. (m)	10000
Rayon Min. (m)	0,178
Hauteur (m)	100
Nombre de mailles en radial	200
Nombre de Mailles en Vertical	10
Pression (bar)	100
Température (°C)	80
Saumure- g/L NaCl	5,0
Quantité de CO <sub>2</sub> Injecté (m <sup>3</sup> /jour)	100000

Le modèle utilisé est un cylindre de 10 km de rayon et 100 m de hauteur. On a choisi un rayon de 10 km pour représenter un aquifère infini, c'est-à-dire, ne pas avoir d'écoulement à la frontière extérieure de l'aquifère. Le rayon min. correspond au rayon du puits, dans ce cas 7 puits. Ce puits est vertical et concentrique à l'aquifère et a deux perforations dans les deux mailles inférieures du modèle, on injecte à 95 m et à 85 m de profondeur par rapport au sommet du modèle (voir Figure 145).



**Figure 145 : Schéma du modèle utilisé pour l'aquifère infini.**

Le nombre de mailles en radial a été choisi de façon à assurer la condition de convergence, c'est-à-dire, que le résultat numérique soit le plus proche possible de la solution exacte. Pour cela, on a fait des tests avec un nombre de mailles plus grand et plus petit et on a trouvé que à partir de 200 mailles en radial on atteint un résultat constant. Pour donner un ordre de grandeur, les simulations à l'échelle de l'échantillon avaient une durée d'environ 1 minute, pour l'aquifère dont on parle les simulations durent 90 minutes, sur un processeur Intel Celeron. En ce qui concerne le nombre de mailles en vertical, on sait bien que pour la plupart des réservoirs la différence de densité entre le CO<sub>2</sub> injecté et la saumure en place est suffisamment importante pour provoquer un phénomène de ségrégation gravitaire donc au court et moyen terme une partie importante du CO<sub>2</sub> migrerait vers la partie haute du réservoir (Ennis-King et Paterson, 2002). Dans le long terme cet effet peut-être atténué par l'effet de la dissolution du CO<sub>2</sub> dans la saumure (voir section i.1.3). Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la migration du CO<sub>2</sub> vers le sommet de l'aquifère, effet à "court terme" intervenant dans les 100 premiers jours d'injection. Un nombre de mailles verticales égal à 10, nous a permis de bien simuler ce phénomène.

En ce qui concerne les paramètres pétrophysiques, il faut recalculer nos courbes de Pc obtenues à partir du modèle de réseaux de pores. Pour cela on utilise une fonction J de Leverett (voir équation (5.1)). Dans cette équation le seul paramètre qui change par rapport à notre modèle d'échantillon est la perméabilité absolue qui passe de 2 mD à 1D. Une valeur de J constante nous donne une Pc 22 fois plus faible dans l'aquifère que dans l'échantillon. Nous avons considéré un changement d'échelle pour lequel la loi de Darcy s'applique aux deux échelles concernées, ce qui suppose que les hétérogénéités du réservoir sont bien décrites. Nous avons donc considéré un aquifère homogène, de même perméabilité absolue, kabs, et de même porosité dans toutes les mailles.

Compte tenu qu'un aquifère infini est un système fermé les résultats des simulations seront reportés seulement comme des variations de la pression d'injection ou le comportement du CO<sub>2</sub> injecté dans l'aquifère. Il n'y a pas des données de production. En ce qui concerne la

stabilité du modèle il est important de dire qu'il a été nécessaire d'utiliser des pas de temps très petits; ce qui conduit à des temps de simulations assez longs. On injecte à débit volumétrique imposé et on définit la pression initiale de l'aquifère. Même avec des pas de temps petits on a observé des instabilités dans les résultats de pression d'injection. La Figure 146 montre la pression d'injection dans la maille inférieure (95 m de profondeur par rapport au sommet du réservoir) après 100 jours d'injection. Dans cette figure on observe qu'il n'y a pas de différence importante si on compare le modèle qui a un angle de contact de  $50^\circ$  avec celui à  $80^\circ$ . Par contre on voit une différence non négligeable entre le modèle d'angle de contact  $0^\circ$  et ceux mentionnés antérieurement. Cet écart est relativement petit au niveau des pressions, d'environ 4 bar, mais il est important de dire que à l'échelle d'un aquifère de la taille qu'on a simulé, cela conduit à une différence d'environ 300 t/j de  $\text{CO}_2$  injecté, ce qui n'est pas négligeable. Cet écart est la conséquence de l'écart des courbes  $P_c$  pour chaque angle de contact. A l'échelle de notre aquifère les valeurs qu'on a utilisées comme  $P_c$  sont très petites à cause de la perméabilité absolue élevée de l'aquifère. On notera que la stabilité de notre modélisation dépend très fortement des valeurs des grandeurs physiques choisies. De très faibles valeurs de la perméabilité, correspondent à des fortes valeurs de la pression capillaire, rendant le modèle très instable. Une valeur de 1 Darcy, représentative de la perméabilité d'un aquifère, permet d'obtenir des simulations plus stables. De la même manière, il est difficile de simuler des conditions de fort débit. On a réalisé des simulations avec une valeur de perméabilité plus faible, 200 mD en gardant constants les autres paramètres de notre modèle. La Figure 147 montre les résultats de ces simulations, ici on observe que l'écart entre les différents angles de contact devient plus important. En fait avec cette perméabilité il est possible d'observer une différence entre les pressions d'injection obtenues avec un angle de contact de  $50^\circ$  et celles obtenues avec un angle de contact de  $80^\circ$ . Pourtant, on notera que cet écart reste très petit par rapport aux valeurs de la pression d'injection. De même que pour le cas précédent, cet écart est la conséquence de l'écart des courbes de  $P_c$  pour chaque angle de contact. Les Figures 148 et 149 montrent la pression dans l'aquifère par rapport à la distance au puits pour la maille inférieure (95 m) et pour la maille supérieure (5 m) du modèle. La Figure 150 présente le débit massique de  $\text{CO}_2$  injecté dans chaque maille. Dans cette figure on observe que la masse injectée de  $\text{CO}_2$  se distribue uniformément par les deux perforations : 85 m et 95 m. La raison pour laquelle la masse décroît est que la pression dans le puits diminue au cours du temps donc la densité du fluide injecté devient de plus en plus faible. Dans ces figures on observe aussi que des variations plus importantes sont obtenues juste dans les 50 premiers mètres par rapport au puits; ce qui montre l'importance d'utiliser un modèle radial.

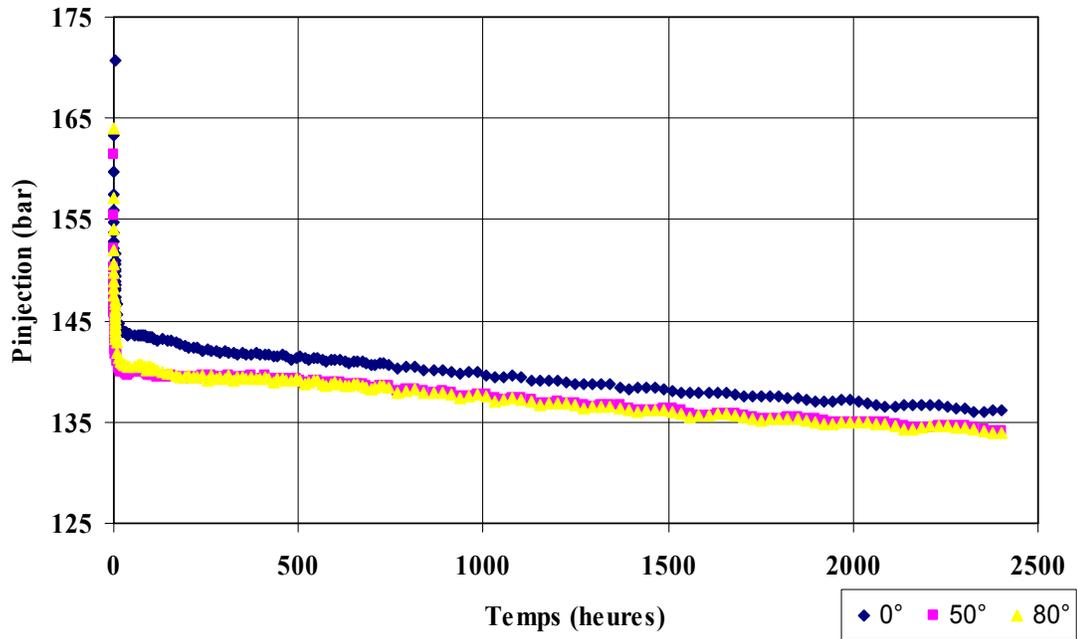


Figure 146 : Pression d'injection en fonction de temps à 95 m du sommet de l'aquifère.  $K_{abs} = 1 \text{ D}$ .

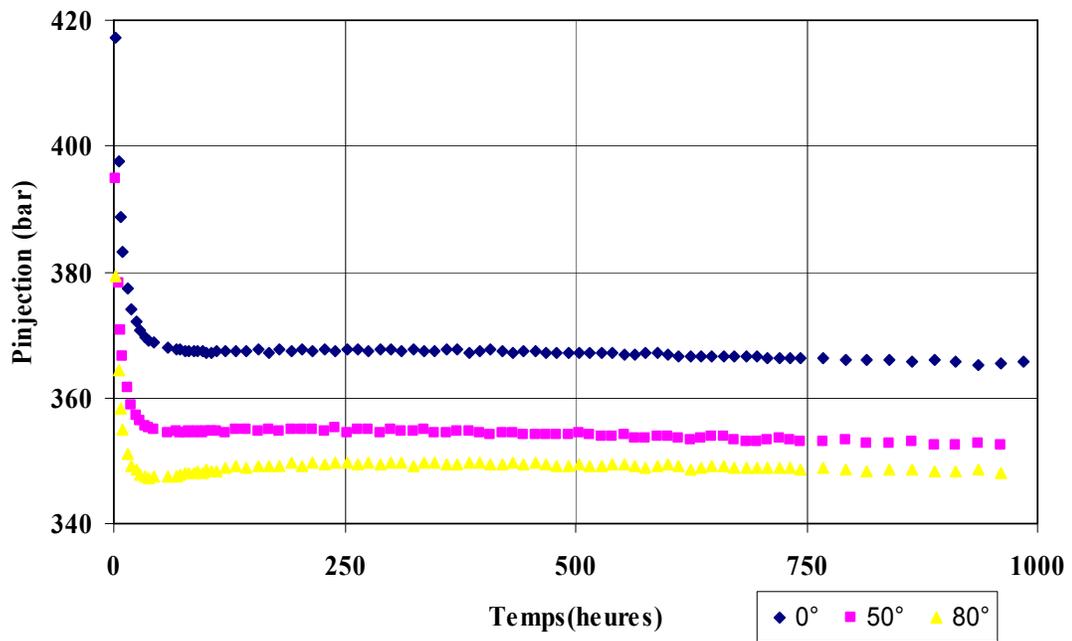


Figure 147 : Pression d'injection en fonction de temps à 95 m du sommet de l'aquifère.  $K_{abs} = 200 \text{ mD}$ .

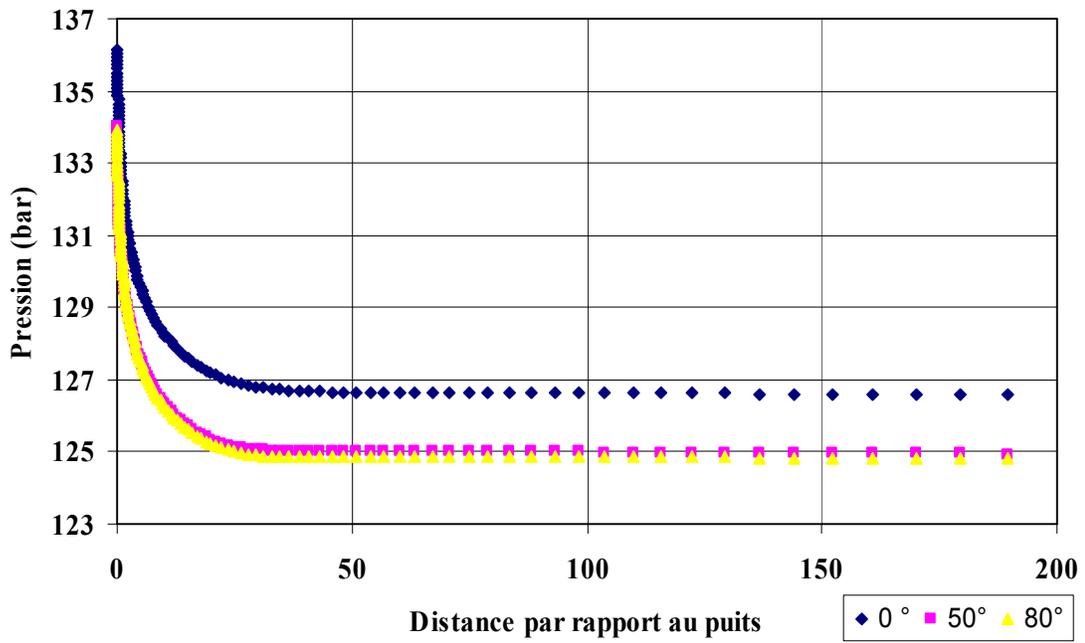


Figure 148 : Pression dans l'aquifère par rapport au puits à 95 m du sommet de l'aquifère.

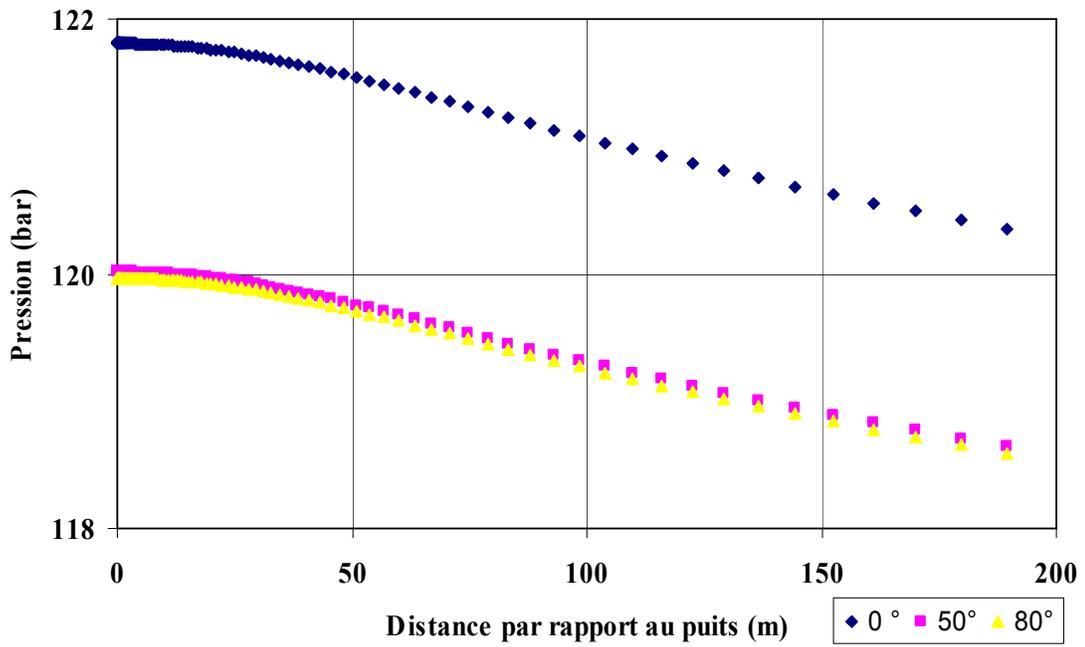
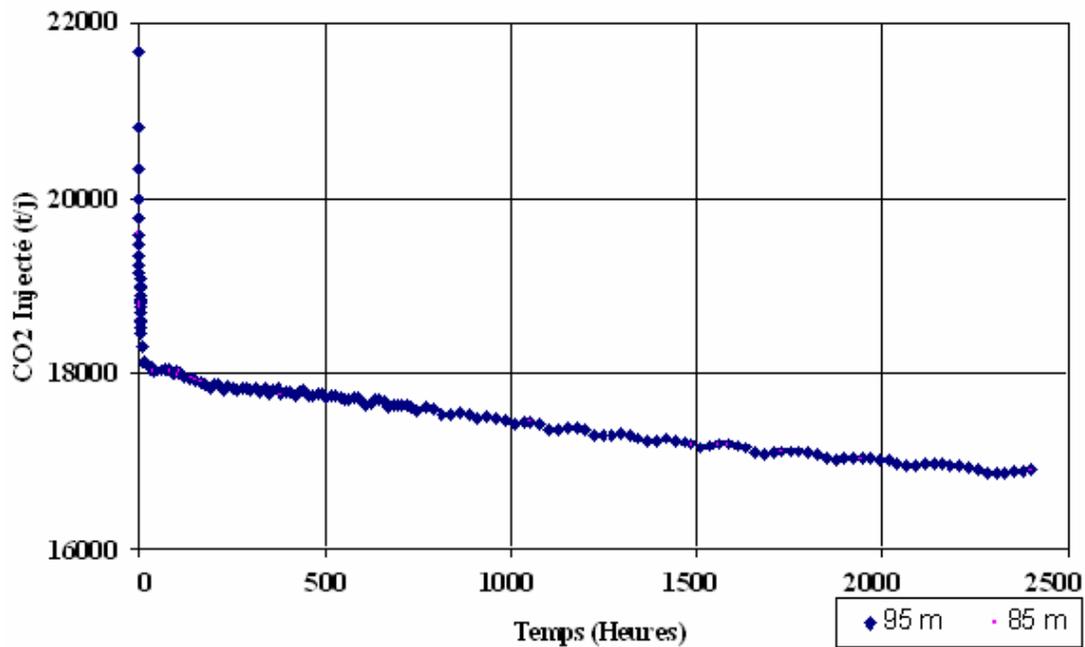


Figure 149 : Pression dans l'aquifère par rapport à 5 m du sommet de l'aquifère.



**Figure 150 : Débit massique de CO<sub>2</sub> injecté à 85 et 95 m par rapport au sommet de l'aquifère.**

En ce qui concerne la distribution du CO<sub>2</sub> injecté dans l'aquifère, la Figure 151 et la Figure 152 présentent la distribution du CO<sub>2</sub> au point le plus bas et au point le plus haut de l'aquifère. Dans la Figure 151 on observe que au cours du temps la saturation augmente pour les mailles qui sont proches du puits mais diminue pour les mailles qui sont plus éloignées. Dans la Figure 152 on observe que la saturation augmente dans toutes les mailles (radiales) au cours du temps. Ces résultats correspondent bien à une migration du CO<sub>2</sub> vers le sommet du réservoir due à la différence des masses volumiques saumure-CO<sub>2</sub> que dans notre cas est de 0,7784 g/ml. Proche du puits, dans la partie basse du réservoir, on observe une différence au niveau des saturations entre les simulation avec un angle de contact de 0° et un angle de contact de 80° est principalement la conséquence d'un piégeage capillaire d'eau plus importante à 80° par rapport à celui à 0°. Ceci a pour conséquence que le CO<sub>2</sub> pénètre radialement plus loin dans le réservoir. On peut dire qu'à long terme la distribution du CO<sub>2</sub> dans le réservoir a la forme d'un cône à l'envers où les saturations les plus fortes se trouveront au sommet de l'aquifère. On observe dans la Figure 152 que au sommet du réservoir, le CO<sub>2</sub> atteint un rayon d'environ 1400 m pour un angle de contact de 0° et d'environ 1600 m pour un angle de contact de 80°. Nous n'avons pas pu, pour des raisons techniques, visualiser les résultats en 3D.

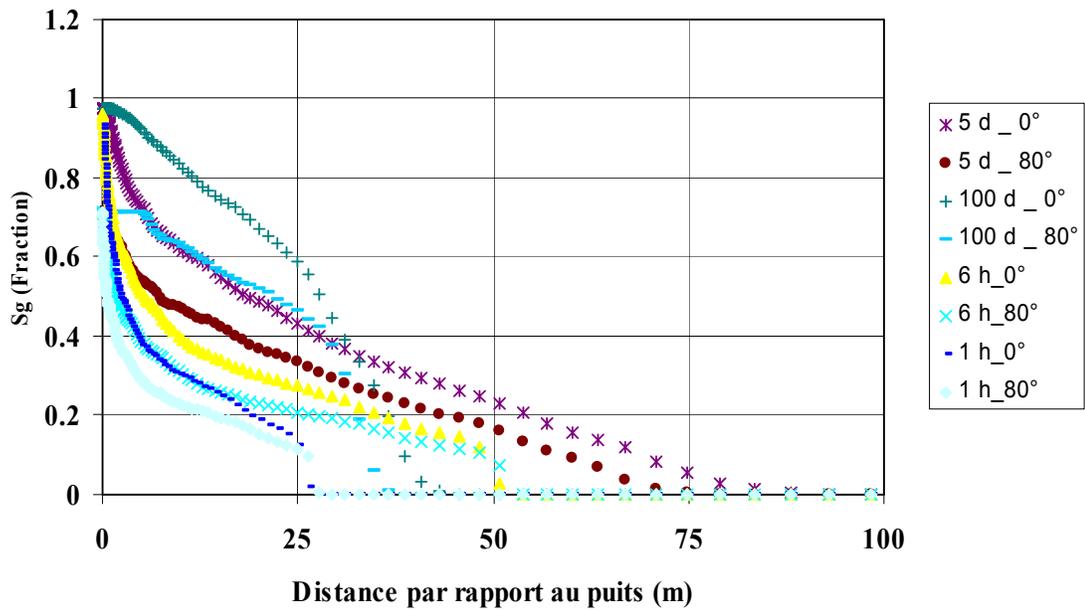


Figure 151 : Saturation en CO<sub>2</sub> vs. distance par rapport au puits à 95 m du sommet de l'aquifère.

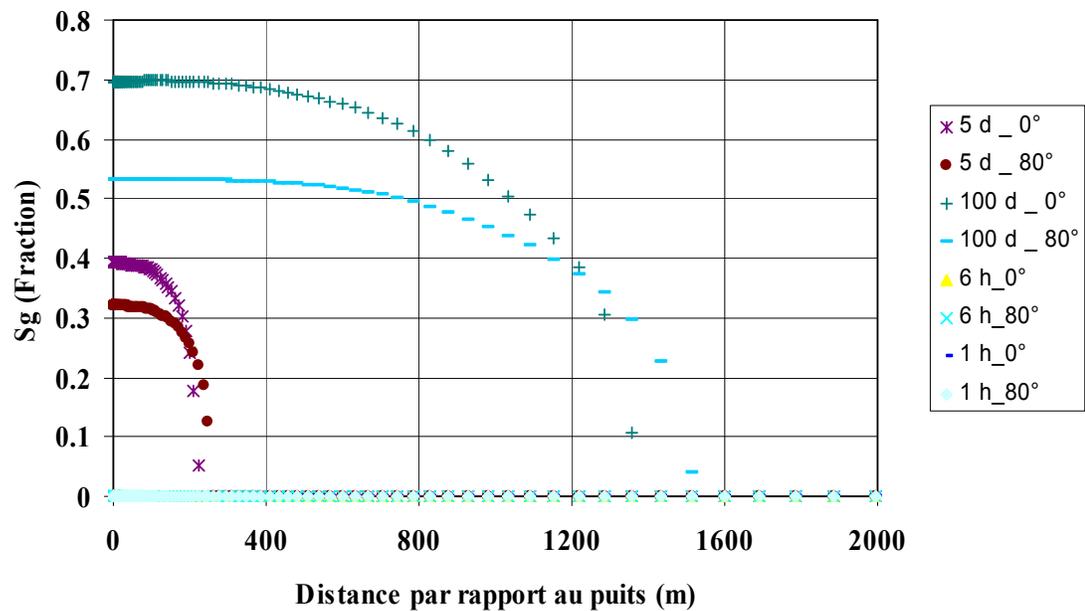


Figure 152 : Saturation en CO<sub>2</sub> vs. distance par rapport au puits à 5 m du sommet de l'aquifère. Angle de contact 0°.

Nordbotten *et al.* (2005) ont développé une solution analytique basée sur la minimisation d'énergie et qui réduit à une forme radiale simple la solution de Buckley-Leverett pour des conditions de domination des forces visqueuses. Elle a déjà été comparée avec des résultats de simulation numérique pour une gamme de cas de stockage. Pour estimer la distribution du CO<sub>2</sub> injecté dans un aquifère salin profond et infini:

$$r_{\max}(t) = \sqrt{\frac{\lambda_c Q t}{\phi \lambda_w B}} \quad (5.4)$$

où  $\lambda_c$  et  $\lambda_w$  sont la mobilité du CO<sub>2</sub> et de l'eau respectivement, Q est le débit volumétrique, t est le temps d'injection,  $\phi$  est la porosité et B est la hauteur de l'aquifère.

Cette solution se base sur une injection avec le schéma présenté dans la Figure 153 et permet de calculer le rayon maximal qu'atteint le CO<sub>2</sub> injecté. Dans ce schéma, le CO<sub>2</sub> est injecté uniformément sur toute la hauteur de l'aquifère, au contraire de notre modèle où l'injection se fait dans les deux mailles inférieures. La distribution du CO<sub>2</sub> montré est représentative de nos résultats après 100 jours, la différence est que dans nos résultats, la saturation en CO<sub>2</sub> dans la partie basse doit être plus significative parce qu'on injecte seulement par la partie basse du réservoir. Cette solution ne prend pas en compte l'effet de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau. On a adapté notre modèle de façon à pouvoir faire une comparaison avec cette solution analytique. Dans le modèle modifié (angle de contact 0°) on injecte sur toute la hauteur du réservoir, c'est-à-dire, on injecte par les dix mailles verticales. Pour cette comparaison, on a utilisé l'équation (5.4) avec les données de porosité, perméabilités relatives, débit injecté, viscosités et temps d'injection de notre modèle. Avec la solution analytique on trouve que le CO<sub>2</sub> pénètre radialement dans le réservoir jusqu'à un rayon de 1498 m. Avec notre modèle modifié on trouve que cette valeur est de 1323 m. Cette différence peut être la conséquence en partie d'un effet de maillage; plus on s'éloigne du centre du modèle plus les mailles deviennent plus grandes. Cependant, nos résultats de simulation sont en bon accord avec la solution analytique.

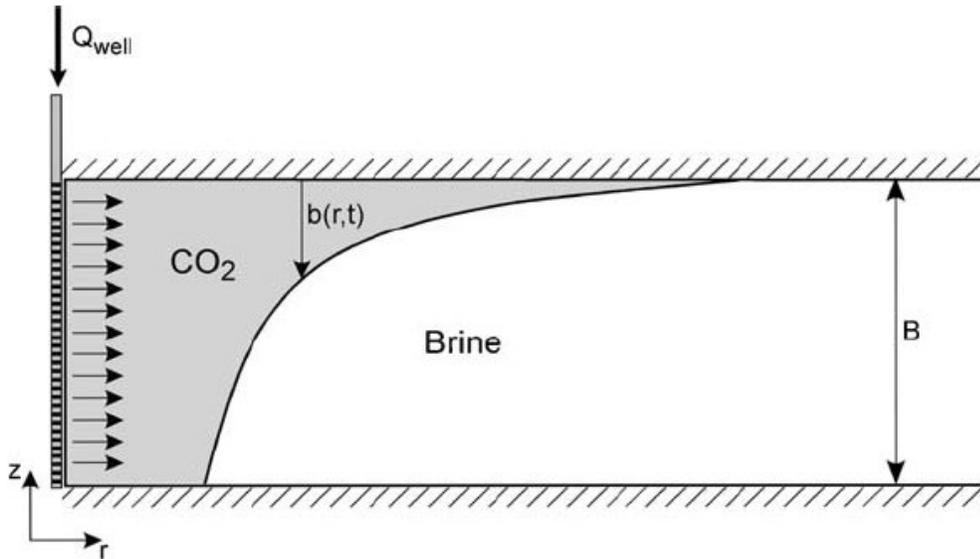


Figure 153 : Profil de la distribution du CO<sub>2</sub> dans un aquifère (Nordbotten *et al.*, 2005).

#### 4.4 Conclusions

On a présenté aussi une approche semi quantitative qui a pour but d'évaluer l'impact des observations expérimentales sur une opération de stockage type. De cette étude nous tirons les conclusions suivantes:

1. A partir du modèle de réseaux de pores on a étudié l'effet d'un changement de mouillabilité sur la courbe de Pc. Ce type de modèle est considéré comme un moyen efficace pour faire le changement d'échelle, de l'échelle du pore à l'échelle de l'échantillon. L'influence de cet effet à l'échelle de l'échantillon et à l'échelle de l'aquifère a été évaluée en utilisant un simulateur numérique de réservoir. L'impact de cet effet sur une opération de stockage dépend fortement du niveau de pression capillaire par rapport aux pertes de charge visqueuses. A l'échelle d'un échantillon de faible perméabilité et fort Pc une mouillabilité partielle du CO<sub>2</sub> mène à une production d'eau plus importante donc des saturations de CO<sub>2</sub> supérieures. Ceci se traduit aussi par des pertes de charge plus faible le long de l'échantillon et une percée du CO<sub>2</sub> injecté plus tardive donc une opération de stockage plus performante. A l'échelle d'un aquifère infini de forte perméabilité cet effet est moins important. Néanmoins, il a une influence non négligeable sur l'injectivité.
2. Le modèle radial développé pour simuler un aquifère infini montre clairement l'influence du piégeage capillaire d'eau, du fait d'une modification de la mouillabilité, sur la distribution du CO<sub>2</sub> dans l'aquifère. Le modèle utilisé montre aussi clairement l'influence de l'effet de la gravité sur la distribution du CO<sub>2</sub> dans l'aquifère au cours de l'injection. Malgré des problèmes de stabilité du modèle, nos résultats sont proches et du même ordre de grandeur que ceux obtenus à partir d'une solution analytique proposée dans la littérature. Ceci est une indication de la

fiabilité des résultats obtenus. Le changement d'échelle fait sur les courbes de Pc n'est valable que si on considère l'aquifère comme un milieu homogène.

3. Le modèle réseaux utilisé ne nous permet pas d'évaluer l'impact d'un changement de mouillabilité sur les courbes de perméabilités relatives donc ceci n'a pas été pris en compte dans ce chapitre. Néanmoins, il est clair que, selon les résultats de nos expériences avec des échantillons de roche, il existe une modification de la perméabilité relative à l'eau due à un changement de la mouillabilité du milieu. La perméabilité relative au gaz ne semble pas être modifiée significativement par un changement de mouillabilité. Dans des travaux futurs il faudrait évaluer l'effet de ce changement de perméabilité sur l'injectivité et la distribution du CO<sub>2</sub> dans un site de stockage.

## **5 Conclusions et Perspectives**



Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux propriétés d'interface et d'écoulement des systèmes eau (pure ou salée) – CO<sub>2</sub> pour différents types de substrats minéraux. Ce travail s'inscrit dans le domaine du stockage géologique du CO<sub>2</sub>, avec un intérêt particulier pour le stockage dans des aquifères salins profonds. Ces derniers présentent les capacités de stockage les plus importantes parmi toutes les options du stockage géologique. Toutes les expériences de laboratoire réalisées dans le cadre de cette thèse l'ont été dans des conditions thermodynamiques représentatives de celles d'un site de stockage potentiel. Chaque étude expérimentale s'accompagne d'une modélisation dont le but est d'améliorer la compréhension et la prédiction des capacités de stockage du CO<sub>2</sub> dans ces sites.

## **5.1 Principaux Résultats Obtenus.**

Chaque volet de cette thèse se focalise sur une échelle précise : l'échelle de l'interface, l'échelle du pore et l'échelle de Darcy. L'ensemble des résultats présentés montre une cohérence qui conforte la fiabilité des résultats obtenus.

Le premier volet est consacré aux tensions interfaciales des systèmes saumure-CO<sub>2</sub>. Dans ce chapitre, des mesures expérimentales ont été faites pour des gammes de pressions, températures et salinités représentatives des conditions de stockage dans des aquifères salins profonds. Cette campagne de mesures fournit à la communauté scientifique et industrielle un jeu complet de données qui n'existait pas auparavant, et qui permet d'avoir une meilleure compréhension de l'évolution de la tension interfaciale du système étudié avec la pression, la température et la salinité qui peuvent être observées dans un réservoir. Une valeur plateau de la tension interfaciale a été identifiée au delà d'une certaine pression; elle dépend de la température. Compte tenu de l'impossibilité de faire des calculs d'erreur, chaque valeur de tension interfaciale rapportée dans notre étude est la moyenne d'au moins 5 mesures expérimentales dont la déviation standard a toujours été inférieure ou égale à 3,5%.

Les valeurs d'IFT fournies par la littérature présentent une certaine dispersion. Aussi, nous nous sommes attachés à établir un protocole expérimental rigoureux pour obtenir des résultats fiables. Cela concerne en particulier la nécessité d'obtenir une valeur stable dans le temps de la mesure d'IFT. L'effet de la salinité de l'eau sur la tension interfaciale avec le CO<sub>2</sub> pour différentes conditions thermodynamiques est analogue aux résultats de la littérature. La tension interfaciale augmente linéairement avec la concentration en NaCl et cet effet ne doit pas être négligé si la concentration en NaCl est supérieure à 30g/L. En ce qui concerne la dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau, le fait de ne pas la prendre en compte mène à une sous-estimation de la tension interfaciale. Ceci a pour conséquence une sous-estimation de l'étanchéité d'un site de stockage et une surestimation de l'efficacité de déplacement de l'eau par le CO<sub>2</sub> lors d'une opération d'injection dans un aquifère. Ces deux facteurs ont des effets opposés sur la capacité de stockage d'un site donné, d'où l'importance de bien prendre en compte la solubilité du CO<sub>2</sub> au moment de faire ce type de mesure.

L'utilisation des valeurs expérimentales pour le cas précis d'une opération de stockage n'est pas très simple car l'interpolation ou l'extrapolation de ces valeurs est très délicate. Pour faciliter l'utilisation de nos résultats, nous avons travaillé sur la modélisation (ou corrélation) de ces valeurs. La corrélation présentée se base sur le modèle du Parachor; elle

prend en compte les conditions thermodynamiques, la salinité et la structure chimique du CO<sub>2</sub>. Sa simplicité ainsi que sa faible déviation par rapport à nos valeurs expérimentales favorisent son utilisation. Des résultats récents de la littérature (Chiquet *et al.*, 2006) montrent que notre corrélation est applicable jusqu'à des pressions d'au moins 450 bar.

Une campagne d'expériences d'injection de CO<sub>2</sub> dans des micromodèles en verre a mis en évidence, pour des fortes pressions, une mouillabilité au CO<sub>2</sub> pour des surfaces préalablement traitées et rendues plus mouillables à l'huile. Ce comportement est encore plus marqué pour des fortes pressions et faibles températures, conditions pour lesquelles la solubilité de CO<sub>2</sub> dans l'eau est la plus forte. Ces surfaces, après traitement, ont une mouillabilité franche à l'huile ou intermédiaire. L'effet de la température est identifié comme très faible par rapport à celui de la pression. Contrairement aux résultats récents de la littérature, on observe à l'échelle du pore, que pour une surface qui a originellement une mouillabilité franche à l'eau, la présence du CO<sub>2</sub> aux fortes pressions ne mène pas à une altération significative de la mouillabilité. On observe que l'épaisseur des films d'eau autour des pores diminue, pourtant ceci ne se traduit pas par un changement significatif de la mouillabilité autour des pores et au niveau des interfaces. Même pour de fortes pressions et faibles températures, le milieu garde une mouillabilité franche à l'eau. Ceci est très positif pour tout ce qui concerne l'étanchéité de la roche couverture.

L'utilisation de micromodèles à mouillabilité contrôlée fournit des résultats qualitatifs (observations directes) qui peuvent cependant être exploités en utilisant un modèle de réseaux de pores pour évaluer les courbes de pression capillaire. Ceci constitue, d'une certaine manière, un changement d'échelle entre l'échelle du pore et celle de Darcy. A partir des simulations numériques, on montre, qu'à l'échelle d'un échantillon, la réduction de Pc se traduit par une réduction significative des pertes de charges, et par une amélioration de l'efficacité du déplacement de l'eau par le CO<sub>2</sub>. A l'échelle d'un aquifère, on observe une faible réduction de la pression d'injection par rapport à la perte de charge le long du réservoir. A cette échelle, l'effet le plus important est lié à la distribution du CO<sub>2</sub> injecté dans le réservoir. L'importance de l'effet de la réduction de la pression capillaire sur l'injectivité à l'échelle d'un réservoir dépend fortement du rapport avec les pertes de charge et donc de la perméabilité absolue du réservoir. Une réduction de la mouillabilité à l'eau se traduit par un piégeage important de cette phase, ce qui a pour conséquence que le CO<sub>2</sub> atteint des distances de pénétration (radiales) plus importantes que dans le cas d'un milieu plus mouillable à l'eau. Ceci est particulièrement important pour bien connaître le positionnement du CO<sub>2</sub>, spécialement pour les cas où il existe un risque d'atteindre des endroits non souhaités; par exemple : d'autres puits ou un autre aquifère.

Des expériences d'injection de CO<sub>2</sub> ont été réalisées dans des milieux carbonatés saturés en saumure. Ces expériences ont pu être simulées avec succès à l'aide d'un code développé par l'IFP ce qui constitue une validation supplémentaire pour cet outil. Ces expériences montrent l'importance de la prise en compte des conditions thermodynamiques et de la composition de l'eau en place sur la performance d'une injection (principalement les variations de tension interfaciale, de densité et de solubilité du CO<sub>2</sub>).

Les résultats obtenus à l'échelle de l'échantillon sont en bonne cohérence avec ceux obtenus à l'échelle du pore. On montre qu'en présence de CO<sub>2</sub> à forte pression, la roche garde une mouillabilité franche à l'eau. A partir de mesures locales par rayons X et de l'application de l'approche hétérogène, on a pu estimer la courbe de Pc pour différentes

conditions de mouillabilité. Ces résultats montrent que, de même que dans les micromodèles, le CO<sub>2</sub> mouille partiellement une surface de mouillabilité intermédiaire.

En termes de mobilité des fluides, la perméabilité au CO<sub>2</sub> injecté ne présente pas de changement significatif dans la gamme des conditions thermodynamiques et des mouillabilités étudiées. Par contre, la phase eau présente une augmentation de sa perméabilité relative dans le cas où le CO<sub>2</sub> mouille partiellement la surface. Dans le cas où le CO<sub>2</sub> ne mouille pas la surface, sa perméabilité relative correspond à celle d'un gaz inerte. Cette augmentation ainsi que la réduction de la Pc permettent un déplacement d'eau plus important lors d'une opération d'injection de CO<sub>2</sub>.

## **5.2 Originalité et Contribution Scientifique.**

Notre étude s'est intéressée aux différentes échelles d'intérêt que sont celles de l'interface, du pore, de la carotte jusqu'au réservoir. Nous avons été amenés à utiliser des dispositifs expérimentaux et des outils de simulation très divers. Notre étude montre l'intérêt qu'il y a à mener simultanément des études complémentaires, analytiques, numériques, expérimentales pour comprendre le rôle joué par certains paramètres physiques ou physico-chimiques

Le jeu de données de tension interfaciale présenté dans ce rapport est le plus complet actuellement disponible dans la littérature. Son utilisation est facilitée par une corrélation. L'application du protocole mis au point pour effectuer ce type de mesure pourra être utile pour de futurs travaux.

Les expériences en micromodèles montrent très clairement que, dans certaines conditions, le CO<sub>2</sub> peut mouiller partiellement la surface solide. Ces observations visuelles constituent une évidence directe d'un comportement inattendu. L'utilisation de la simulation par réseaux de pores a permis de modéliser ces effets et de quantifier leurs conséquences sur les courbes de pression capillaire.

Une partie importante des études qui se réalisent actuellement se focalisent sur la modélisation du stockage géologique du CO<sub>2</sub> à l'échelle d'un champ. Cependant, certains modèles n'ont pas été validés par des données expérimentales ou des données de champ obtenues sur des périodes suffisamment longues. Nos expériences et leurs simulations nous ont permis, de ce point de vue, de contribuer à la fiabilité du simulateur COORES et à une meilleure compréhension de son utilisation pratique.

Enfin, cette étude contribue à fournir des données physico-chimiques qui font défaut à la plupart des outils de simulation de réservoir. Ce manque de données est particulièrement important dans le cas du stockage de CO<sub>2</sub> dans des aquifères salins profonds, pour lesquels on ne dispose que de très peu de données.

## **5.3 Perspectives.**

En ce qui concerne la tension interfaciale, il serait utile de faire une étude systématique avec des sels différents tels que CaCl<sub>2</sub> ou MgCl<sub>2</sub>, comportant des cations divalents, souvent présents dans les réservoirs carbonatés. En effet, il a été montré que la présence d'ions

divalents a un rôle plus marqué sur la tension interfaciale que celui joué par des ions monovalents. Ceci peut être particulièrement important pour des fortes pressions où la tension interfaciale se stabilise vers des valeurs proches de 25 mN/m. Dans ces conditions la présence de cations divalents pourrait avoir comme effet une augmentation de la tension interfaciale proche de 30 % par rapport à celle de l'eau pure. Une étude concernant l'effet de la présence des cations différents en solution serait aussi intéressante pour savoir si l'effet de chaque cation est additif ou autre.

En ce qui concerne la mouillabilité, cette étude s'est limitée au système eau pure-CO<sub>2</sub>. Il serait intéressant d'évaluer l'importance de la salinité sur la capacité du CO<sub>2</sub> à mouiller la surface. Ce type d'étude pour différentes conditions thermodynamiques pourrait nous aider à mieux comprendre l'importance des densités de charges en solution sur la mouillabilité du système. Une partie de cette étude pourrait être faite avec des expériences de type qualitatif (micromodèles) pour des conditions de salinité extrêmes (eau pure vs. eau salée jusqu'à la limite de la solubilité du NaCl). Des expériences quantitatives pourraient être réalisées avec des tests de déplacement en carottes, en conditions extrêmes de salinité en utilisant des mesures locales de saturation pour bien décrire la courbe de pression capillaire.

Notre étude s'est limitée au drainage. Lors d'une injection du CO<sub>2</sub> dans un réservoir à une profondeur donnée, il y a certes lorsque le CO<sub>2</sub> remonte par l'effet de gravité drainage à l'avant du panache (le CO<sub>2</sub> déplace l'eau), mais imbibition à l'arrière du panache car l'eau y prend la place du CO<sub>2</sub>. Cette situation n'a pas été abordée dans notre étude. Des expériences et simulations analogues à celles de notre étude mais dans une configuration d'imbibition sont nécessaires pour mieux comprendre et quantifier le stockage du CO<sub>2</sub> par piégeage capillaire car l'hystérésis des perméabilités relatives en drainage et en imbibition va avoir un impact important sur le stockage de CO<sub>2</sub> en aquifère, comme le montre une étude récente par Juanes et al. (2006).

Finalement, ce travail s'est focalisé sur le stockage dans des aquifères salins profonds, d'où l'étude des systèmes eau-CO<sub>2</sub>. La possibilité du CO<sub>2</sub> de mouiller une surface mouillable à l'eau ou de mouillabilité intermédiaire montre l'intérêt d'évaluer ce phénomène pour d'autres options de stockage telles que les réservoirs de brut ou de gaz déplétés où la possibilité de rencontrer des conditions de mouillabilité contrastées est beaucoup plus forte que pour un aquifère.

## **6 Références Bibliographiques**



1. **Adamson, A.W.**, *Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience Publishers Inc., New York, **1960**.
2. **Ambwani, D.S.**, Tomlinson, F.,: *Surface and Colloid Science*, Good, R.J., Stromberg, R.R, Ed Plenum Press, Ed. Plenum Press, New York, **1979**, vol. 11, pp 93-118.
3. **Amy, M.**, *Etude Expérimentale des Mécanismes de Déplacement en Drainage par Gravité*, Rapport IFP, **1994**, n° 41003.
4. **Anderson, W.G.**: *Litterature Survey-Part 5: The effect of Wettability on Relative Permeability*, Journal of Petroleum Technology, **1987**, November.
5. **André, L.**, Audigane, P., Azaroual, M. et Menjoz, A.: *Numerical Modeling of Fluid-Rock Chemical Interactions at the Supercritical CO<sub>2</sub>-Liquid Interface During CO<sub>2</sub> Injection into a Carbonate Réservoir, The Dogger Aquifer (Paris Basin, France)*, Energy Conversion and Management Journal, **2007**, In press.
6. **Andreas, J.M.**, Hauser, E.A., Tucker, W.B.: *Boundary Tension by Pendant Drops*, J. Phys. Chem., **1938**, vol. 42, pp 1001-1019.
7. **Araujo, Y.C.**, Toledo, P.G. & Leon V., Gonzalez H.Y, *Wettability of Silane-Treated Glass Slides as Determined from X-ray photoelectron Spectroscopy*, J. Col. Int. Sci., **1995**, vol. 176, 485-490.
8. **Argaud, M.J.**, *Advances in Core Evaluation III*, Worthington, P.F., Chardaire-Rivière, C, Ed. Gordon and Breach Science, **1992**, pp 147-175.
9. **Aveyard, R.**, Saleem, R.M, *Interfacial Tension at Alkane – Aqueous Electrolytes Interface*, J.C.S Faraday, vol. 73, pp 1609-1617.
10. **Bahralolom, I.**, Bretz, R.E. & Orr, F.M. Jr., *Expérimental Investigation of the Interaction of Phase Behavior with Microscopic Heterogeneity on CO<sub>2</sub> Flood*, Paper SPE 14147, J. SPERE, **1988**, May.
11. **Bando, S.**, Takemura, F., Nishio, Hihara, E. & Akai, M, *Viscosity of Aqueous NaCl Solutions with Dissolved CO<sub>2</sub> at (30 to 60) °C and (10 to 20) MPa*, J. Chem. Eng. Data, **2004**, Vol. 49, pp. 1328-1332.
12. **Bataillon, D.**, *Etude du Rôle des Écoulements par Film dans les Mécanismes de Déplacement Triphasique en Milieux Poreux*, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, **1996**.
13. **Bennion, B.** & Bachu, S.: *The Impact of Interfacial Tension and Pore-Size Distribution/Capillary Pressure Character on CO<sub>2</sub> Relative Permeability at Réservoir Condition in CO<sub>2</sub> Brine System*, Paper SPE 99325, **2006a**, SPE DOE Symposium en Improved Oil Recovery, Tulsa, April 22-26.
14. **Bennion, B.** & Bachu, S.: *Dependence on Temperature, Pressure and Salinity of the IFT and Relative Permeability Displacement Characteristics of CO<sub>2</sub> Injected in*

*Deep Saline Aquifers*, SPE 102138, **2006b**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, September 24-27.

15. **Bonnet**, J. et Lenormand, R.: "*Réalisation de Micromodèles pour l'Étude de des Écoulements Polyphasiques en Milieu Poreux*", Revue de l'Institut Français du Pétrole, **1977**, vol. 42, pp. 477-480.
16. **Bossler**, R.B. & Crawford, P.B, *Miscible Phase Floods May Precipitate Asphalt*, Oil and Gas Journal, **1959**, February.
17. **Briant**, J. et Ténèbre, L. "Généralités sur les phénomènes de surface", *Phénomènes d'interface – Agents de surface – Principes et modes d'action*, J. Briant, Ed. Technip, Paris, **1989**, 1-57.
18. **Broseta**, D.: *Propriétés Interfaciales des Systèmes Eau/Hydrocarbures/CO<sub>2</sub>*, Rapport Interne IFP Référence DB-sg n° 210, **2004**.
19. **Brown**, R.J. & Fatt, I.: *Measurements of Fractional Wettability on Oil Field Rocks by NMR Method*, Petroleum Transactions of AIME, **1956**, vol. 207, pp. 262.
20. **Buckley**, J.S, "Interfacial Phenomena on Petroleum Recovery", *Multiphase Displacement in Micromodels*, Morrow, N.R. (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, NY, **1991**, pp. 157-189.
21. **Buckley**, J.S., Morrow, N.R. "An overview of crude-oil adhesion phenomena", *Physical Chemistry of Colloids and Interfaces in Oil Production*, H. Toulhoat, J. Lecourtier, Ed. Technip, **1992**, pp. 39-45.
22. **Buckley**, J.S., Liu, Y., Monsterleet, S., *Mechanism of Wetting Alteration by Crude Oils*, Paper SPE 37230, **1997**, SPE International Symposium of Oil Field Chemistry, Houston, February 18-21.
23. **Campbell**, B.T & Orr, F.M. Jr. : *Flow Visualization for CO<sub>2</sub>/Crude-Oil Displacements*, Paper SPE 11958, SPE Journal, **1985**, October, pp. 665-678.
24. **Celia**, M.A., Ferrand, L., Held, R., Reeves, P., Li, L., Dahle, H., Hassanizadeh, S.M. & Nordbotten, J.: *Upscaling Using Pore-Scale Networks Models* Student Guide Summer School in Upscaling, **2006**, Utrecht, August 14-28.
25. **Chalbaud**, C., Robin, M. et Egermann, P.: "*Interfacial Tension Data and Correlations of Brine-CO<sub>2</sub> Systems under Reservoir Conditions*", Paper SPE 102918, **2006**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Septembre 24-27.
26. **Chardaire-Rivière**, C., Forbes, P., Zhang, J.F., Chavent, G. et Lenormand, R.: *Improving the Centrifuge Technique by Measuring Local Saturation*, Paper SPE 24882, **1992a**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Washington D.C, October 4-7.

27. **Charдаire-Rivière**, C., Chavent, G., Jaffré, J., Liu, J. et Borbiaux, B.: *Simultaneous Estimation of Relative Permeabilities and Capillary Pressure*, SPE Formation Evaluation Journal, **1992b**, December, pp. 283-289.
28. **Chiquet**, P., Broseta, D. et Thibeau, S.: *Capillary Alteration of Shally Caprocks by Carbon Dioxide*, Paper SPE 94183, **2005**, 14<sup>th</sup> Europec Biennial Conference, Madrid, June 13-16.
29. **Chiquet**, P.: *Mécanismes Thermophysiques Déterminant la Sécurité du Stockage Géologique du CO<sub>2</sub>*, Thèse de doctorat de l'Université de Pau et des pays de l'Adour, **2006**.
30. **Chiquet**, P., Daridon, J-L., Broseta, D. et Thibeau, S.: *CO<sub>2</sub>/Water Interfacial Tension under the Pressure and Temperature Conditions of CO<sub>2</sub> Geological Storage*, Energy Conversion and Management Journal, **2007**. In press.
31. **Chun**, B.S. & Wilkinson, G.T, *Interfacial Tensions in High Pressure Carbon Dioxide Mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res, **1995**, vol. 34, pp. 4371-4377.
32. **Clementz**, D.M.: *Interaction of Petroleum Heavy Ends with Montmorillonite*, **1976**, vol. 24, pp. 312-319.
33. **Clementz**, D.M: *Alteration of Rock Properties by Adsorption of Petroleum Heavy Ends: Implications for Enhanced Oil Recovery*, Paper SPE 10683, **1982**, SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, April 4-7.
34. **Clifford**, T, *Fundamentals of Supercritical Fluids*, Ed. Oxford University Press, New York, **1999**.
35. **Collins**, S.H. & Melrose, J.C: *Adsorption of Asphaltenes and Water on Reservoir Rock Minerals*, Paper SPE 11800, **1983**, SPE International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry, Denver, June 1-3.
36. **Cornelisse**, P.M.W., Peters, C.J., & de Swaan Arons, J.: *Application of the Peng-Robinson Equation of State to Calculate Interfacial Tension and Profiles at Vapor-Liquid Interfaces*, Fluid Phase Equilibria, **1992**, vol. 82, pp. 119.
37. **Courtial**, R & Ghalimi, S.: *Techniques for Relative Permeability Calculations: A Closer Look*, Paper SCA 2000-47, **2000**, SCA Annual Symposium, Proceedings: Society of Core Analysis.
38. **Craig**, F.F.: *The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding*, SPE Monograph Series, , Richardson, Texas, **1993**, vol. 3.
39. **Creux**, P.: *Phénomènes électriques aux interfaces des solutions aqueuses-fluides (gaz ou huiles): Instrumentation et modélisation*, Thèse Doctorale, **2000**.
40. **Crocker**, M.E. & Marchin, L.M.: *Wettability and Adsorption Characteristics of Crude Oil Asphaltenes and Polar Fractions*, Paper SPE 14885, **1986**, SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, April 20-23.

41. **Cuiec, L.** *Rock/crude-oil interactions and wettability : An attempt to understand their interrelation*, Publication SPE 13211, **1984**, Annual Technical Conference and Exhibition of the SPE, Houston, Texas, September 16-19.
42. **Cuiec, L.**, "Evaluation of Reservoir Wettability and its Effect on Oil Recovery", *Interfacial Phenomena in Petroleum Recovery*, Morrow, N.R, Ed. Marcel Dekker, New York, **1991**, chap. 9, pp 319.
43. **Da Rocha, S.**, *Carbon Dioxide – Water Interface : Interfacial Tension, Emulsions, Microemulsions and Computer Simulations*, PhD Dissertation, The University of Texas en Austin, **2000**.
44. **Davis, J.A. & Jones, S.C.**, Journal of Petroleum Technology, **1968**, vol. 20, pp. 1415-1428.
45. **Debarré, R.:** *Hétérogénéités de Mouillabilité et leur Influence sur les Mécanismes de Déplacement Triphasiques en Milieux Poreux*, Rapport de DEA ENSPM/IFP, **1995**.
46. **Derjaguin, B.V. & Landau, L.**, **1941**, *Acta Physicochim URSS*, vol.14, pp. 633-662.
47. **Dewers, T. & Raines, M.:** *Mixed Transport / Reaction Control of Gypsum Dissolution Kinetics*, Journal of Chemical Geology, **2000**, vol. 168, pp. 275-278.
48. **Dullien, F.A.L.**, *Porous Media – Fluid Transport and Pore Structure*, 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press, New York, **1992**.
49. **Dumoré, J.M., Schols R.S.**, *Drainage Capillary-Pressure Functions and the Influence of Connate Water*, SPE Journal, Oct., **1974**, pp. 437-444.
50. **Dubey, S.T. & Waxman, M.H.:** *Asphaltenes Adsorption and Desorption from Mineral Surfaces*, Journal SPERE, **1991**, Août.
51. **Egermann, P., Robin, M., Lombard, J-M., Modavi, A. et Kalam, M.Z.**, *Gas Process Displacement Efficiency Comparison on Carbonate Reservoir*, Paper SPE 81577, **2003** SPE Middle East Oil Show & Conference, Bahrain, April 5-8.
52. **Egermann, P., Banini, S. et Vizika, O.:** *Depressurization Under Tertiary Conditions in the Near-Wellbore Region: Experiments, Visualization and Radial Flow Simulations*, Journal of Petrophysics, **2004**, vol. 45, 5, pp. 422-432.
53. **Egermann, P., Bazin, B. et Vizika, O.:** *An Experimental Investigation of Reaction-Transport Phenomena During CO<sub>2</sub> Injection*, Paper SPE 93674, **2005a**, SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference, March 12-15.
54. **Egermann, P., Lombard, J-M., Fichen, C., Rosenberg, E., Tachet, E. et Lenormand, R.:** *A New Experimental Method to Determine Interval of Confidence for Capillary Pressure and Relative Permeability Curves*, Paper SPE 96896, **2005**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, October 9-12.

- 55. Egermann, P.** et Lenormand, R.: *A New Methodology to Evaluate the Impact of Localized Heterogeneity on Petrophysical Parameters ( $k_r$ ,  $P_c$ ) Applied to Carbonate Rocks*, *Petrophysics*, **2005**, vol. 46, 5, Octobre.
- 56. Egermann, P.**, Lombard, J-M. et Bretonnier, P.: *A Fast and Accurate Method to Measure Threshold Capillary Pressures in Caprocks Under Representative Conditions*, Paper SCA A46, **2006a**, International Symposium of the Society of Core Analysis, Trondheim, September 18-22.
- 57. Egermann, P.**, Chalbaud, C., Duquerroix, J-P., Le Gallo, Y, *An Integrated Approach to Parameterized Reservoir Models for CO<sub>2</sub> Injection in Aquifers*, Paper SPE 102308, **2006b**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, September 24-27.
- 58. Ennis-King, J.** & Patterson, L, *Engineering Aspects of Geological Sequestration of Carbon Dioxide*, SPE 77809, **2002**, SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Melbourne, October 8-10.
- 59. Ennis-King, J.** & Patterson, L, *Role of Convective Mixing in the Long-Term Storage of carbon Dioxide in Deep Saline Formations*, SPE 84344, **2003**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, October 5-8.
- 60. Fatt, I.**: *The Network Model of Porous Media*, Transaction AIME, **1956**, vol. 207, pp. 144.
- 61. Fejean, C.**, *Calculs des masses volumiques des saumures saturées en CO<sub>2</sub> dans les domaines de 20 à 120°C, 0 à 300 bars et de 0 à 150 g/L de NaCl*, Note Interne IFP, 16 Septembre **2005**
- 62. Feng, Q.**, Di, L., Tang, G., Chen, Z., Wang, X. & Zou, J, *A Visual Micro-Model Study: The Mechanism of Water Alternative Gas Displacement in Porous Media*, Paper SPE 89362, **2004**, SPE/DOE Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, Avril 17-21.
- 63. Flett, M.**, Gurton, R. & Taggart, I.: *The Function of Gas-Water Relative Permeability Hysteresis in the Sequestration of Carbon Dioxide in Saline Formations*, Paper SPE 88485, **2004**, SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Perth, October 18-20.
- 64. Freitas, A.A.**, Quina, F.H. & Carrol, F.A.: *"Estimation of water-organic interfacial tensions. A linear free energy relationship analysis of interfacial adhesion"*, Journal of Physical Chemistry, **1997**, vol. 101, pp 7488-7493.
- 65. Gale, J.**, *Geological Storage of CO<sub>2</sub>: What's Known, Where Are the Gaps, What More Needs to Be Done*, Greenhouse Gas Control Technology, **2003**, vol. 1, Ed. J. Gale et Y. Kaya, Elsevier, Amsterdam, pp. 201-206.
- 66. Gledhill, D.K.** & Morse, J.W.: *Calcite dissolution kinetics in Na-Ca-Mg-Cl brines*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2006**, vol. 70, pp. 5802-5813.

- 67. Gonzalez, G.** et Travalloni-Louvisse, A.M.: *Adsorption of Asphaltenes and Its Effects on Oil Production*, Journal SPEPF, **1993**, May, pp. 91-96.
- 68. Grigg, R.B.** & Svec, R.K.: *CO<sub>2</sub> Transport Mechanics in CO<sub>2</sub>/Brine Coreflooding*, Paper SPE 103228, **2006**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, September, 24-27.
- 69. Guerillot, D.** et Verdière, S.: *Different Pressure Grids for Reservoir Simulations in Heterogeneous Reservoirs*, Paper SPE 29148, **1995**, SPE Symposium on Reservoir Simulation, San Antonio, February 12-15.
- 70. Gupta, A** & Wang, W, *Investigation of the Effect of temperature and Pressure on Wettability using Pendant Drop Method*, Paper SPE 30544, **1995**, Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, October 22-25.
- 71. Ha-Duong, M.** & Keith, D.W.: *Carbon Storage: the Economic Efficiency of Storing CO<sub>2</sub> in Leaky Reservoirs*, Clean Technology and Environmental Policy, **2003**, vol. 5, pp. 181-189.
- 72. Harrison, K.**, *Interfacial tension Measurements of CO<sub>2</sub>-Polymer and CO<sub>2</sub>-Water Systems and Formation of Water in CO<sub>2</sub> Microemulsions*, PhD Dissertation, The University of Texas en Austin, **1996**.
- 73. Hebach, A.**, Oberhof, A., Dahmen, N. & Kögel, A, *Interfacial Tension at Elevated Pressures-Measurements and Correlations in the Water + Carbon Dioxide System*, Journal of Chemical Engineering Data, **2002**, Vol. 47, pp. 1540-1546.
- 74. Hebach, A.**, Oberhof, A. & Dahmen, N.: *Density of Water + Carbon Dioxide at Elevated Pressures: Measurement and Correlations*, Journal of Chemical Engineering Data, **2004**, Vol. 49, pp. 950-953.
- 75. Hebach, A.**, Martin, G., Kögel, A. & Dahmen, N.: *Interfacial Tension during Mass Transfer of CO<sub>2</sub> into Water in a Water Saturated CO<sub>2</sub> Atmosphere at 298 K and 6.6 MPa*, Journal of Chemical Engineering Data, **2005**, Vol. 50, pp. 403-411.
- 76. Helset, H.M.**, Nordtvedt, J.E., Skoeveland, S.M. & Virnovsky, G.: *Relative Permeabilities from Displacement Experiments with Full Account of Capillary Pressure*, SPE Reservoir Engineering and Evaluation Journal, **1998**, vol. 1, 2, pp. 92-98.
- 77. Hepple, R.P.** & Benson, S.M.: *Implications of Surface Seepage on the Effectiveness of Geological Carbon Dioxide Storage as a Climate Change Mitigation Strategy: Performance Requirements and the Implications of Surface Seepage*, Environmental Geology Paper DOI 10.1007/ s00254-004-1181-2, **2004**.
- 78. Herzog, H.**, Caldiera, K. & Reilly, J.: *An Issue of Performance, Assesing the Effectiveness of Temporary Storage*. Climatic Change Journal, **2003**, vol. 59, 3, pp. 293-310.

- 79. Heuer, G**, *Interfacial Tension of Water Against Hydrocarbon and Another Gases and Adsorption of Methane on Solids at Reservoir Temperatures and Pressures*, PhD Dissertation, The University of Texas en Austin, **1957**.
- 80. Hirasaki, G.J.**, Wettability: Fundamentals and Surface Forces, Paper SPE 17367, **1991**, SPE Formation Evaluation, June.
- 81. Hoffert, M.I.**, *Advances Technology Paths to Global Climate Stability: Energy for a Greenhouse Planet*, Science, **2002**, vol. 298, pp 981-987.
- 82. Honarpour, M.M., Nagarajan, N.R. & Sampath, K.**: *Rock/Fluid Characterization and Their Integration-Implication on Reservoir Management*, Paper SPE 103358, Distinguished Authors Series, Journal of Pet. Tech., **2006**, September.
- 83. Hornbrook, J.W., Castanier, L.M. & Pettit, P.A.**, “*Observations of Foam/Oil Interactions in a New High Resolution Micromodel*”, SPE Paper 22631, **1991**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Octobre 6-9.
- 84. Houghton, J.T.**, *Climate Change 2001: The Scientific Basis: Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Ed. Cambridge U. Press, New York, **2001**.
- 85. Hutchinson, C.A. & Braun, P.H.**, *Phase Relations of Miscible Displacement on Oil Recovery*, AIChE Journal, **1961**, vol. 7, pp 64-72.
- 86. Imbus, S., Orr, F.M., Kuurskra, V.A., Kheshgi, H., Bennaceur, K., Gupta, N., Rigg, A., Hovorka, S., Myer, L. & Benson, S.**: *Critical Issues in CO<sub>2</sub> Capture and Storage: Findings of the SPE Advanced Technology Workshop (ATW) on Carbon Sequestration*, Paper SPE 102968, **2006**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, September 24-27.
- 87. Israelachvili, J.N.**: *Intermolecular & Surface Forces*, **1991**, Academic Press, 2<sup>ème</sup> Edition, pp. 246-254.
- 88. Jaffrenou-Laroche, C.**, *Déplacement Triphasiques en Milieu Poreux de Mouillabilité Hétérogène*, Thèse de doctorat de l'Université de Paris XI, **1998**.
- 89. Jensen, F. & Michelsen, M.L.**, *Calculation of First Contact and Multiple Contact Minimum Miscibility Pressures*, In Situ, **1990**, Vol. 14, N°1, pp. 1-17.
- 90. Jerault, G.R. & Salter, S.J.**: *The Effect of Pore-Structure on Hysteresis in Relative Permeability and Capillary Pressure: Pore-Level Modeling*, Transport in Porous Media, **1990**, vol. 5, pp. 103-151.
- 91. Jessen, K., Michelsen, M.L. & Stenby, E.H.**, *Effective Algorithm for Calculation of Minimum Miscibility Pressure*, SPE 50632, **1998**, SPE European Petroleum Conference, The Hague, The Netherlands, October 20-22.

- 92. Jessen, K. & Stenby, E.H.**, *Fluid Characterisation for Miscible EOR Projects and CO<sub>2</sub> Sequestration*, SPE 97192, **2005**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, October 9-12.
- 93. Johansson, K. & Erikson, J.C.**,  *$\gamma$  and  $d\gamma/dT$  measurements on aqueous solutions of 1.1 –electrolytes*, Journal of Colloid and Interface Sciences, vol. 49, 3, pp 469-480.
- 94. Jönsson, B., Lindman B., Holmberg K. & Kronbert B.**, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Ed. John Wiley & Sons, Chichester, **1992**.
- 95. Juanes, R., Spiteri, E.J., Orr, F.M. & Blunt, M.J.**: *Impact of Relative Permeability Hysteresis on Geological CO<sub>2</sub> Storage*, Water Resour. Res., vol. 42, W12418, doi: 10.1029/2005WR004806.
- 96. Kalaydjian, F. J-M., Moulu, J-C. et Vizika, O.**, *Three-phase flow in water-wet porous media: determination of gas/oil relative permeabilities under various spreading conditions*, SPE 26671, **1993**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, October 3-6.
- 97. Kalaydjian, G., Vizika, O., Moulu, J.C. et Munkerud, P.K.**, *Role of wettability and spreading on gas injection processes under secondary conditions*, Ed. de Haan, H.J., New Developments in Improved Oil Recovery, Geological Society Special, **1995**, Publication N° 84.
- 98. King, M.B., Mubarak, A., Kim, J.D. & Bott, T.R.**: *The Mutual Solubilities of Water with Supercritical and Liquid Carbon Dioxide*, The Journal of Supercritical Fluids, **1992**, vol. 5, pp 296-302.
- 99. Kovscek, A.R.**, *Screening Criteria for CO<sub>2</sub> Storage in Oil Reservoirs*, Journal of Petroleum Science and Technology, **2002**, vol. 20, pp 841-866.
- 100. Larroche, C., Vizika, O. et Kalaydjian, F.**: *Network Modelling to Predict the Effect of Wettability Heterogeneities on Multiphase Flox*, Paper SPE 56674, **1999**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, October 3-6.
- 101. Lenormand, R. et Zarcone, C.**: *Two-Phase Flow Experiments in Two Dimensional Permeable Medium*, Journal of Physicochemicals and Hydrodynamics, **1985**, vol. 6, 516, pp. 497-506.
- 102. Liateni, A.**, *étude de l'Influence de la Mouillabilité sur les Ecoulements Triphasiques en Milieux Poreux*, Rapport IFP, **1994**, n°41691.
- 103. Lombard, J-M., Egermann, P. et Lenormand, R.**: *Measurement of Capillary Pressure Curves at Reservoir Conditions*, Paper SCA 2002-09, **2002**, SCA Annual Symposium, Proceedings : Society of Core Analysis.
- 104. Macleod, D.B.**: *On a Relation Between Surface Tension and Density*, Trans. Farad. Soc., **1923**, vol. 19, pp. 38-43.

- 105. Malinin, S.D. & Savelyeva, N.I.:** *The Solubility of CO<sub>2</sub> in NaCl and CaCl<sub>2</sub> Solutions at 25, 50 and 70 °C under Elevated CO<sub>2</sub> Pressures*, Geochemistry International, **1972**, vol. 9, 1, pp. 410.
- 106. Malinin, S.D. & Kurovskaya, N.A.:** *Solubility of CO<sub>2</sub> in Chloride Solutions at Elevated Temperatures and CO<sub>2</sub> Pressures*, Geochemistry International, **1975**, vol. 2, 2, pp. 199.
- 107. Mackay, E.J., Henderson, G.D., Tehrani, D.H. & Danesh, A.,** *The Importance of Interfacial Tension on Fluid Distribution During Depressurization*, Paper SPE 51761, *SPE*, **1998**, October, pp. 408-415.
- 108. Massoudi, R. & King, J.:** *Effect of Pressure on the Surface Tension of Aqueous Solutions. Adsorption of Hydrocarbon Gases, Carbon dioxide, and Nitrous Oxide on Aqueous Solutions of Sodium Chloride and Tetra-n-butylammonium Bromide at 25°C*, J. Phys. Chem., **1975**, vol 79, 16, pp. 1670-1675.
- 109. Mattax, C.C. & Kyte, J.R,** Oil and Gas Journal, **1961**, vol. 59, pp. 115-128.
- 110. Morrow, N.R,** *Capillary Pressure Correlations for Uniformly Wetted Porous Media*, Journal of Canadian Technology, **1976**, vol. 15, N° 4, pp 46-49.
- 111. Mougin, P.,** *Masse Volumique du CO<sub>2</sub> et estimation de sa Solubilité dans des Saumures*. Note Interne RG50-PM/sg n°55, 16 Avril 2002.
- 112. Myers, D.,** *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications*, Ed. Wiley-VCH, Chichester, **1999**.
- 113. Nardi, C.:** *Evolution de la Mobilité d'un Polluant Organique en Conditions Triphasiques*, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI, **2006**.
- 114. Nogueira, M.C & Mamora, D.D:** *Effects of Flue Gas Impurities in the Process of Injection and Storage of CO<sub>2</sub> in Depleted Gas Reservoirs"*, Paper SPE 94906, **2005**, SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference, Galveston, Texas 5-7.
- 115. Nordbotten, J. M., Celia, M.A. & Bachu, S.:** *Injection and Storage of CO<sub>2</sub> in Deep Saline Aquifers: Analytical Solution for CO<sub>2</sub> Plume Evolution During Injection*, Transport in Porous Media, **2005**, vol. 58, pp. 339-360.
- 116. Øren, P.E., Billiotte J. & Pinczewski, W.V,** *Mobilization of Waterflood Residual Oil by Gas Injection for Water-Wet Conditions*, Paper SPE/DOE 20185, 7<sup>th</sup> Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, OK, April 22-25, **1990**.
- 117. Øren, P.E. & Pinczewski, W.V,** *The Effects of Film-Flow on the Mobilization of Waterflood Residual Oil Gas Flooding*, 6<sup>th</sup> European IOR Symposium, Stavanger, Norway, May 21-23, **1991**.

- 118. Øren, P.E.,** Billiotte J. & Pinczewski, W.V, *Pore-Scale Network Modelling of Waterflood Residual Oil Recovery by Immiscible Gas Flooding*, Paper SPE 27814, **1994**, Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, April 17-20.
- 119. Øren, P.E.,** Pinczewski, W.V, *Fluid Distribution and Pore Scale Displacement Mechanisms in Drainage Dominated Three Phase Flow*. Transport in Porous Media, **1995**, vol. 20, pp 105-133.
- 120. Orr, F.M. Jr,** *Storage of Carbon Dioxide in Geological Formations*, SPE 88842, Distinguished Author Series. **2004**.
- 121. Parson, E.A.,** Keith, D.W, *Fossil Fuels without CO<sub>2</sub> Emission*, Science, **2002**, vol. 282, pp 1053-1054.
- 122. Peden, J.M. and** Husain, M.I., *Visual Investigation of Multiphase Flow and Phase Interactions Within Porous Media*, Paper SPE 14307, **1985**, Annual Technical Conference and Exhibition of the SPE, Las Vegas, NV, September 22-25.
- 123. Piri, M. & Blunt, M.:** *Three-Dimensional Mixed-Wet Random Pore-Scale Network Modelling of Two- and Three Phase Flow in Porous Media. II. Results*, Physical Review E71, **2005**, 026302.
- 124. Pruess, K.,** Bielinski, A., Ennis-King, J., Fabriol, R., Le Gallo, Y., Garcia, J., Jessen, K., Kavscek, T., Law, D., Lichtner, P., Oldenburg, C., Pawar, R., Rutqvist, J., Steefel, C., Traviias, B., Tsang, C-F., White, S. & Xu, T.: *Code Intercomparison Builds Confidence in Numerical Disposal of CO<sub>2</sub>*, **2002**, 6<sup>th</sup> Green House Gas Technical Conference and Exhibition, Kyoto, September 30 – October 4.
- 125. Pyrak-Nolte, L.J.,** Cook, N.G.W. & Myer, L.R.: "*Stratified percolation model for saturated and unsaturated flow through natural fractures*", Proc 1st Int Top Meet High Level Radioact Waste Manage Part 1, **1990**, pp. 551-558
- 126. Pyrak-Nolte, L.J.,** Helgeson, D., Haley, G.M. & Morris, G.W.: *Immiscible fluid flow in a fracture*, U.S. Symposium on Rock Mechanics, **1991**, *Rock Mechanics Proceedings of the 33rd U.S. Symposium*, pp. 571
- 127. Quet, C.,** Chenevière, P., Glotin G. & Bourrel M, "Pore Surface Chemistry and Wettability", *Physical Chemistry of Colloids and Interfaces in Oil Production*, Toulhoat, H., Lecourtier, J, Ed. Technip, **1992**, pp 81-88.
- 128. Rao D.N,** *A New Technique of Vanishing Interfacial Tension for Miscibility Determination*, Fluid Phase Equilibria, **1997**, vol. 139, pp 311-324.
- 129. Rao, D.N,** *Evaluation of Minimum Miscibility Pressure and Composition for Terra Nova Offshore Project Using the New Vanishing Interfacial Tension Technique*, SPE 59338, **2000**.
- 130. Rangarajan, B.,** Kira, C.T., Subramanian, R, Journal of Colloid and Interface Sciences, **1983**, vol. 92, pp 161-180.

- 131. Rangel-German**, E., Kovscek, A.R, *Microvisual Analysis of Matrix-Fracture Interaction*, Paper SPE 92133, presented at the **2004**, SPE International Conference, Puebla, Mexico, November 8-9.
- 132. Robin**, M., Shaiek, S, *Micromodèles Sous Pression et en Température*. Rapport IFP 59193. Janvier **2006**.
- 133. Rotenberg**, Y., Boruvka, L. & Newman, L.W.: "*Shape of Nonaxisymmetric Drops on Inclined Planar Surfaces*", J. Coll. Interf. Sci., vol. 93, **1983**, pp. 169. Interf. Sci.
- 134. Rowe**, A.M. & Chou, J.C.S.: *Pressure-Volume-Temperature-Concentration Relation of Aqueous NaCl Solutions*, The Journal of Chemical and Engineering Data, **1970**, vol. 15, N° 1, pp 61-65.
- 135. Ruth**, D.: *Analysis of Centrifuge Relative Permeability Data*, Paper SCA 9711, **1997**, SCA Annual Symposium. Proceeding: Society of Core Analysis.
- 136. Salathiel**, R.A, *Oil Recovery by Surface Film Drainage in Mixed-Wettability Rocks*, Journal of Petroleum Technology, **1973**, pp 1216-1224.
- 137. Schechter**, D.S. & Guo, B.: *Parachor based on Modern Physics and Their Uses if IFT Prediction of Reservoir Fluids*, Paper SPE 30785, **1995**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, October 22-25.
- 138. Shaw**, J. & Bachu, S, *Screening Evaluation, and Ranking of Oil reservoirs Suitable for CO<sub>2</sub>-Flood EOR and Carbon Dioxide Sequestration*, Journal of Canadian Petroleum Technology, September **2002**, vol. 41, N° 9, 51-61.
- 139. Siemons**, N., Bruining, H., Castelijns, H. & Wolf, K-H.: *Pressure Dependence of the Contact Angle in a CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Coal System*, J. Col. Interface Sci., **2006**, vol. 297, 2, pp. 756-761.
- 140. Sohrabi**, M., Tehrani, D.H., Danesh, A. & Henderson, G.D, *Visualisation of Oil Recovery by Water Alternating Gas (WAG) Injection Using High Pressure Micromodels – Oil Wet & Mixed Wet Systems*, Paper SPE 71494, **2001**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, September 30 – October 3.
- 141. Sohrabi**, M., Danesh, A. & Tehrani, D.H.: "*Oil Recovery by Near Miscible SWAG Injection*", Paper SPE 94073, **2005**, SPE Europec/EAGE Annual Conference, Madrid, June 13–16.
- 142. Søreide**, I. & Whitson, C.H.: *Peng-Robinson Predictions for Hydrocarbons, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>S with Pure Water and NaCl Brine*, Fluid Phase Equilibria, **1992**, vol. 77, pp 217-240.
- 143. Spiteri**, E.J., Juanes, R., Blunt, M.J. & Orr, F.M.: *Relative Permeability Hysteresis: Trapping Models and Application to Geological Sequestration*, Paper SPE 96448, **2005**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Octobre 9-12.

- 144. Stalkup, F.I.**, *Miscible Displacement*, SPE Monograph Series, vol. 8, 3<sup>rd</sup> Printing, **1992**.
- 145. Takabayashi, K.**, Ohta, T. & Okatsu, K., *Interfacial Tension Measurement between Oil and Gas Phase under High Temperature and High Pressure Condition – Effect of Pressure on Interfacial tension and Comparison of Minimum Miscible by Vanishing Interfacial Tension Technique and Slim Tube Test*. 25<sup>th</sup> Annual Workshop & Symposium. Collaborative Project on EOR – IEA. Stavanger, Norway, September 5-9, **2004**.
- 146. Torp, T.A. & Gale, J.**, *Demonstration Storage of CO<sub>2</sub> in Geological Reservoirs: The Sleipner and Sacs Projects*, Greenhouse and Gas Control Technologies, vol. I, **2003**, Ed. Elsevier, Amsterdam, pp 311-316.
- 147. Treiber, L.E.**, Archer, D.L. & Owens, W.W., *Laboratory Evaluation of the Wettability of 50 Oil Producing Reservoirs*, SPE Journal (3526), **1972**, vol. 12, pp 531.
- 148. van Dijke, M.I.J.**, Sorbie, K.S. & McDougall, S.R.: *Saturation Dependencies of Three-Phase Permeabilities in Mixed Water and Fractionally Wet Systems*, Advances in Water Resources, **2001**, vol. 24, pp. 365-384.
- 149. van Dijke, M.I.J. & Sorbie, K.S.**: *Pore-Scale Modelling of Three-Phase Flow in Mixed Wet Porous Media: Multiple Displacement in Chains*, Journal of Pet. Sci. Eng., **2003**, vol. 39, pp. 201-216.
- 150. van Dijke, R. & Sorbie, K.**: *Three-Phase Relative Permeabilities in Porous Media of Heterogeneous Wettability*, Student Guide Summer School in Upcaling, **2006**, Utrecht, August 14-28.
- 151. Verdière, S.**, Guerillot, D. & Thomas, J-M.: *Dual Mesh Method for Multiphase Flows in Heterogeneous Porous Media*, **1996**, European Congress on the Mathematics of Oil Recovery, Proceedings.
- 152. Verwey, E.J.W. & Overbeek, J.Th.G.**: *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, **1948**, Ed. Elsevier, Amsterdam.
- 153. Virnovsky, G.A.**, Vatne, K.O., Skoeveland, S.M. & Lohne, A.: *Implementation of Multirate Technique to Measure Relative Permeabilities Accounting for Capillary Effects*, Paper SPE 49321, **1998**, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, September 27-30.
- 154. Vizika, O. & Lombard, J-M.**, *Wettability and Spreading: Two Key Parameters with Three Phase Gravity Drainage*, Paper SPE 28613, **1996**, SPEREE, February.
- 155. Wang, Y. & Orr, F.M. Jr.**, *Calculation of Minimum Miscibility Pressure*, SPE 39683, **1998**, SPE/DOE Improve Oil Recovery Symposium, Tulsa, Ok, 19-22 April.

- 156. Weinaug, C.F. & Katz, D.L.:** *Surface Tension of Methane-Propane Mixture*, Ind. Eng. Chem. J., **1943**, vol. 35, 2, pp. 239.
- 157. Wenzel, R.N.** Ind. Eng. Chem., **1936**, vol. 28, pp. 988.
- 158. Wiebe, R.:** *The Binary System Carbon dioxide-Water under Pressure*, Chemical Reviews, **1941**, vol. 29, pp. 475.
- 159. Yang, D. & Tontiwachwuthikul, P., Gu, Y,** *Interfacial Interactions between Reservoir Brine and CO<sub>2</sub> at High Pressures and Elevated Temperatures*, Energy & Fuels, **1995**, vol. 19, pp 216-223.
- 160. Yan, W., Zhao, G-Y., Chen, G-J. & Guo, T-M.:** *Interfacial Tension of (Methane + Nitrogen) + Water and (Carbon dioxide + Nitrogen) + Water Systems*, J. Chem. Eng. Data, **2001**, vol. 46, pp. 1544-1548.
- 161. Yellig, W.F. & Metcalfe, R.S,** *Determination and Prediction of CO<sub>2</sub> Minimum Miscibility Pressures*, J. Pet. Tech., **1980**, January, pp.1535-44.
- 162. Zuo, Y-X. & Stenby, E.:** *A Linear Gradient Theory Model for Calculating Interfacial Tension of Mixtures*, J. Coll. Int. Sci., **1996**, vol. 182, pp. 126-132.
- 163. Zuo, Y-X. & Stenby, E.:** *Calculating of Intefacial Tension of Hydrocarbon-Water Systems Under Reservoir Conditions, In Situ*, **1998**, vol. 22, pp. 157-180.
- 164. C.R.E.P.S./Géopétrole:** Viscosity and Density of Light Paraffins, Nitrogen and Carbon Dioxide. Editions Technip, **1970**.
- 165. Energies et Matières Premières,** La lettre de la Direction Générale de l'Énergie et des Matières Premières, N° 20, 2<sup>ème</sup> trimestre **2002**, Ministère de l'Économie des Finances et de l'Industrie.
- 166. Prospects for CO<sub>2</sub> Capture and Storage,** International Energy Agency, Paris, **2004**.

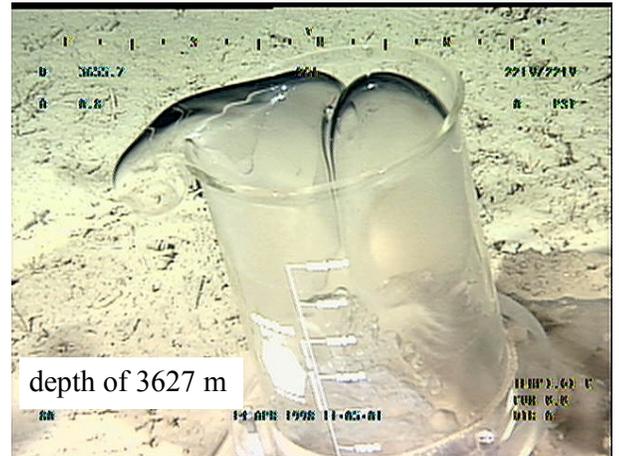


## **7 Annexes**

## Annexe A. Exposé détaillé du sujet de thèse tel que a été proposé

### Exposé détaillé :

La photographie ci-contre (Direct Experiments on the Ocean Disposal of Fossil Fuel CO<sub>2</sub>, Peter G. Brewer, Gernot Friederich, Edward T. Peltzer & Franklin M. Orr, Jr . SCIENCE 284: 943-945 (1999)) illustre les interfaces CO<sub>2</sub>/saumure en contact avec du verre. Elle représente un béccher contenant du CO<sub>2</sub> posé au fond de la mer, à 3600 m de profondeur. Le béccher est préférentiellement mouillé par l'eau plutôt que par le CO<sub>2</sub>. Ces conditions sont bien évidemment différentes de celles que l'on peut rencontrer en conditions ambiantes.



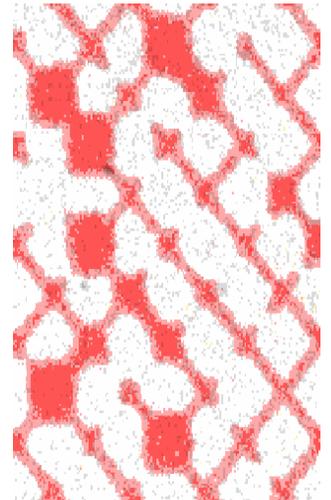
Les travaux de thèse envisagés comprennent 3 volets.

#### Volet 1 : Etude hors milieu poreux

Le travail consistera à évaluer la tension interfaciale eau/gaz carbonique dans des conditions de pression et de température évoluant des conditions ambiantes aux conditions supercritiques. Nous disposons pour cela, dans le Département Pétrophysique, d'une cellule à hublot qui permet d'effectuer des mesures de tension interfaciale en pression et en température (500 bar et 150°C), par la méthode de la goutte pendante. La connaissance de ces paramètres est nécessaire pour toute modélisation ultérieure.

#### Volet 2 : Etude en milieu poreux

Nous disposons également d'un équipement de type micro modèle pouvant fonctionner en pression et en température. Il permet de visualiser les mécanismes de déplacement multiphasique et le mouvement des interfaces gaz/huile/eau. La photographie ci-contre réalisée à l'IFP au cours de travaux préliminaires montre un tel modèle contenant à la fois de l'eau et du gaz.



Les propriétés du CO<sub>2</sub> évoluent rapidement lorsque l'on s'approche du point critique. Peu de données sont disponibles sur les conditions de mouillage lorsque le CO<sub>2</sub> passe de l'état gazeux ambiant à un état supercritique.

De plus, il est connu que le CO<sub>2</sub> est un déstabilisant des asphaltènes. Si le milieu contient initialement de l'huile, les asphaltènes viendront s'adsorber sur les parois et en modifier la mouillabilité. Il est donc nécessaire d'étudier les déplacements par le CO<sub>2</sub> dans des conditions de mouillabilité différentes : milieux hydrophiles, milieux mouillables à l'huile, mouillabilité hétérogène. De ces conditions de mouillage dépendent des paramètres tels que la pression d'injection, les saturations, les courbes de perméabilité relative et la pression capillaire.

Le Département Pétrophysique dispose de ces techniques de modification de la mouillabilité, par exemple par silanisation partielle. Cette technique permet de rendre les surfaces violemment hydrophobes, dans des conditions qui ne représentent pas

obligatoirement la réalité, mais qui conviennent dans un but de modélisation phénoménologique et de validation des modèles.

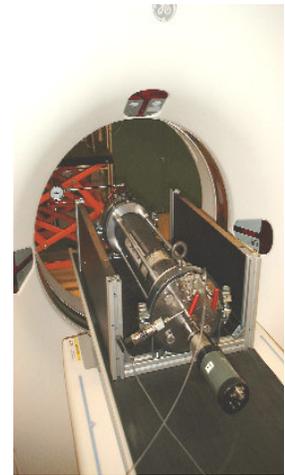
Il sera ainsi possible de "visualiser" des différences de comportement entre les écoulements réalisés en conditions ambiantes et ceux réalisés en conditions supercritiques. Le modèle de type réseau qui a été mis au point par le Département Pétrophysique (Gas/oil Relative Permeability Prediction From Small-scale Data Using Pore-network Modeling, C. Laroche, O. Vizika, G. Hamon, R. Courtial, 22nd International Workshop and Symposium, Vienna, Austria, September 2001) sera utilisé pour modéliser ces déplacements. Ce modèle est une représentation conceptuelle du milieu poreux. Il prend en compte des données essentielles telles que la géométrie et la topologie du milieu poreux. Il s'agit d'un modèle réseau 3D représentant les pores, leur distribution en taille, les seuils de pores, la connectivité et la rugosité de la surface par une approche de type fractale.

### **Volet 3 : Étude en milieu poreux**

Après cette phase de visualisation, de compréhension et de modélisation des phénomènes, on envisage finalement une phase expérimentale sur carotte, associée à une modélisation.

Cette nouvelle échelle est nécessaire pour bien rendre compte des échanges entre phases. Les expériences se feront, si possible, sous scanner (voir la photographie ci-contre), et ce de façon à pouvoir aussi mesurer les saturations locales. En effet, il faudra prendre en compte la diffusion et la solubilité du CO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse qui risque de poser problème pour l'identification précise des phases.

L'idée est de dissocier l'aspect de la modélisation du déplacement strico-sensu et des échanges entre phases. Pour cela, on comparera les déplacements réalisés en conditions immiscibles (par exemple avec de l'azote) à ceux réalisés avec le CO<sub>2</sub>. Ces expériences réalisées dans des conditions thermodynamiques différentes devraient aboutir, par "history matching" (à partir des fluides récupérés, de la pression différentielle et de la distribution des saturations), et à partir d'une équation d'état, à une simulation prédictive dans n'importe quelle condition de P et T. Pour cela on envisage d'utiliser le modèle ATHOS. Cette même démarche a été déjà utilisée avec succès pour simuler les injections de gaz en conditions secondaires, tertiaires ou même WAG, dans le cadre des études d'injection de gaz pour le contrat ASAB (SPE 81577 Gas Process Displacement Efficiency Comparisons on a Carbonate Reservoir P. Egermann, IFP, M. Robin, IFP, J-M. Lombard, IFP, A. Modavi and M. Z. Kalam, ADCO Abu Dhabi Company for Onshore Oil Operations presented at the SPE 13th Middle east Oil Show & Conference Bahrain 5-8 April 2003).



## Annexe B. Valeurs d'IFT obtenues expérimentalement vs. celles obtenues à partir la corrélation Chalbaud *et al.* (2006)

P (Bar)	T (°C)	NaCl conc. (g/L)	IFT exp.(mN/m)	IFT modelé (mN/m)	Deviation abs. (%)	Devaiton moyenne
240,1	27	5	26	26,10692678	0,41125684	2,517039413
205	27	5	25,76568346	26,10732247	1,325945846	
175	27	5	25,72957705	26,10809295	1,471131461	
120	27	5	26,71712636	26,11349056	2,259359026	
106,5	27	5	27,92546831	26,11740512	6,474602915	
82,2	27	5	27,53408823	26,1379685	5,070513742	
68,5	27	5	27,50809875	26,20236332	4,746730938	
61	27	5	33,37113545	33,63507595	0,790924551	
48	27	5	37,74975933	36,93781182	2,150868065	
242,7	71	5	24,78023478	26,18182166	5,656067804	
207	71	5	26,77685394	26,26972446	1,893909854	
175	71	5	26,5175	26,50744485	0,037918908	
142,9	71	5	29,236	27,44952056	6,110546724	
119,8	71	5	29,804	29,54845601	0,857415095	
107,1	71	5	30,302	31,31362266	3,338468282	
91,3	71	5	32,594	33,81595205	3,749009171	
67,7	71	5	37,5	37,67998679	0,479964768	
61,7	71	5	39,5	38,68929438	2,052419279	
51,1	71	5	41,132	40,35500862	1,889019202	
236	100	5	26,03	26,50056751	1,807789133	
226,2	100	5	26,14	26,59423929	1,737717257	
202,3	100	5	26,98	26,95081357	0,108178006	
170,5	100	5	27,94	27,93310522	0,024677092	
143,7	100	5	29,9	29,49768825	1,345524241	
122,5	100	5	31,33	31,24572067	0,269005218	
96	100	5	35,116	33,95575379	3,304038631	
68	100	5	38,148	37,1833525	2,528697438	
247,5	27	50	27,5325	27,09229397	1,598859646	
194,7	27	50	27,515	27,09375082	1,530980107	
163,9	27	50	28,77	27,09583232	5,819143818	
126	27	50	27,88	27,10227992	2,789526818	
109,7	27	50	29,4025	27,10875571	7,801187956	
95	27	50	29,15	27,11947332	6,965786213	
82	27	50	28,8	27,14154169	5,758535812	
68,5	27	50	28,2075	27,22888471	3,4693443	
60,3	27	50	35,425	36,08370993	1,859449338	
52,7	27	50	38,38	38,38796843	0,020761932	
252,6	71	50	27,132	27,15847074	0,097562808	
225,1	71	50	27,585	27,207604	1,368120356	
197,2	71	50	28,1825	27,31514373	3,077641338	
166,7	71	50	27,736	27,64965124	0,311323758	
135	71	50	28,094	29,04323453	3,378780272	
95,6	71	50	32,5	34,27063085	5,448094931	
81	71	50	37,54	36,63765053	2,403701308	
66,5	71	50	40,962	39,09825139	4,549945338	
59,9	71	50	41,79	40,18957722	3,829678821	
258	100	50	25,97	27,43369032	5,63608131	
214,1	100	50	27,3	27,91879214	2,266637882	
181,5	100	50	29,228	28,84046473	1,325904164	

153	100	50	29,884	30,43756079	1,852365114
119,5	100	50	32,3766	33,52552762	3,548635813
103,3	100	50	34,848	35,40313493	1,593018039
83,5	100	50	38,26	37,91236122	0,908622004
63,2	100	50	41,47	40,61638385	2,058394374
226	27	100	28,32	28,24879468	0,25143121
206	27	100	28,158	28,24997737	0,326647377
151,9	27	100	27,54	28,25714277	2,604004246
127	27	100	27	28,26526502	4,68616674
109	27	100	30,0475	28,27612481	5,895249814
93	27	100	28,2325	28,296734	0,227517931
81,5	27	100	26,6475	28,32712461	6,30312265
69,2	27	100	30,296	28,43270933	6,150286064
246	71	100	28,674	28,35968521	1,096166515
225,5	71	100	29,692	28,41295824	4,307698221
201	71	100	29,0425	28,52890755	1,768416811
175,5	71	100	29,246	28,80088547	1,521967211
151	71	100	30,042	29,5241234	1,723841941
130,5	71	100	32,154	31,13111768	3,181197725
114	71	100	33,542	33,44393352	0,292369217
95	71	100	36,655	36,8199856	0,450103946
82	71	100	39,446	39,27061598	0,444618013
67,7	71	100	42,68	41,96089883	1,684866853
61,8	71	100	44,916	43,0843174	4,078018088
50,7	71	100	46,7675	45,12219408	3,518054043
254	100	100	27,646	28,72465878	3,90168119
189,2	100	100	31,41	30,07869864	4,238463434
169	100	100	32,454	31,14532013	4,032414711
137,5	100	100	34,784	33,80123131	2,825346982
109,3	100	100	37,67	37,21795643	1,200009486
84,1	100	100	41,998	40,82301646	2,797713085
63,5	100	100	44,628	43,94752942	1,524761533
245,5	27	150	30,02	29,45520099	1,881409088
225,5	27	150	29,784	29,45675279	1,09873491
202	27	150	29,58	29,45934611	0,407890095
176,1	27	150	29,792	29,46384841	1,101475537
147,4	27	150	30,286	29,47247542	2,686140727
123,6	27	150	29,67	29,48622	0,619413541
107,3	27	150	29,256	29,5022708	0,841778793
82	27	150	30,642	29,56855654	3,503176879
232	71	150	29,9625	29,6547707	1,027048148
204,7	71	150	29,95	29,80296018	0,49095099
174,5	71	150	29,1875	30,19421587	3,449133596
149,3	71	150	30,192	31,16916402	3,236499808
121	71	150	33,87	34,35614849	1,435336544
107,8	71	150	35,948	36,79197137	2,347756134
94	71	150	38,292	39,6560871	3,562329199
82,1	71	150	40,536	42,17106066	4,0336014
67,7	71	150	43,7875	45,22104114	3,273859309
62,2	71	150	44,794	46,3972394	3,579138729
51,1	71	150	47,865	48,67333436	1,688779601
227,6	100	150	29,56666667	30,49157029	3,128197149
207,3	100	150	31,108	30,99876421	0,35115015
161,5	100	150	33,64	33,53124339	0,323295497

131,2	100	150	35,96	36,79846165	2,331650873
106,7	100	150	39,43333333	40,31713932	2,241266249
84,8	100	150	43,1875	43,85845822	1,553593565
64,3	100	150	45,13333333	47,36187858	4,937692568

---

## ANNEXE C. Jeu des données du simulateur COORES

```

<----- DONNEES PRELIMINAIRES -----
-
  USERNAME = "Chalbaud"
  TITLE = "CO2 INJECTION DANS MASSIF LAVOUX SATURE SAUMURE 5g/L"
  UNIT = PMU
< Z-AXIS = DOWN
  INI-DATE =31-01-2005
< ----- GEOMETRIE -----
GRIDSTRUCT = REG
MEDIUM = SINGLE
NXYZ = 100 1 1
DY = 4.3691e-2
DX = 0.194e-2
DZ = 4.3691e-2
ZTOPRES = 0.
< ----- PETROPHYSIQUE -----
POROS = 0.2295
PERMX = 2.5
<ROCKCOMP "lavoux" = 1.E-5
< ----- THERMODYNAMIQUE -----
-----
TYPVT = MULTI
TEMP = 80.
PHASES = W G
COMPWAT = CO2
COMP GAS = CO2
SALINITY = .005
<SALINITY = .0
<VIW = 0.336
<ROW = 0.9926
<----- NOMS, MASSES MOLAIRES, PC, TC ET OMEGA DES CONSTITUANTS-----
MOLWGT "CO2" = 44.01
EQUIL = KVAL
EOS = PR
  <name> TC          PC          VC          AF          CV          =
  <CO2 > 30.95      73.75      93.9       0.224      -5.15
< PARACHOR = 78.      >
OMGA = .457235
OMGB = .077796
<-----
LBCTPV =
<          TC          PC          VC          >
          30.95      73.8      93.9

<COEFLBC = 0.1
< valeur at 176F and 1450psi
<ROG = 221.872E-3 Kg/m3
<VIG = 0.02353
<-----
-----
<
<PKIGW = 100.
<KIGW CO2 =63.75
<
TKIGW = 80.
PKIGW = 97.5 100. 102.5 105.
KIGW CO2 = 64.82 63.75 62.75 61.80

```

```

-----
-----
----- Kr Pc -----
-----
<SGC "lavoux" = 0.1
SWI "lavoux" = 0.2
<PCGWMAX PCGWMIN "lavoux" = 5. 0.35
  PCGWMAX PCGWMIN "lavoux" = 4.95 .29
< PCGWMAX PCGWMIN "lavoux" = 3.546 0.229
< outlet
SWI ep2 =0.
PCGWMAX PCGWMIN ep2 = 0. 0.
< PCGWMAX PCGWMIN ep2 = 3.546 0.229
< -----
< DONNEES KR GAZ EAU IMMISCIBLES
< -----
< les Pc sont a recalculer dans la mesure ou il n'y a pas de kr et pc
fonction de
< IFT dans COORES
< Pc initiale
SGPCGW "lavoux"=
          0.          0.5e5
          0.02        0.6e5
          0.05        0.63771429e5
          0.10        0.75085714e5
          0.15        0.854e5
          0.20        0.95657143e5
          0.25        1.02e5
          0.30        1.20e5
          0.35        1.5085714e5
          0.40        2.0057143e5
          0.45        2.23942857e5
          0.50        2.70771429e5
          0.55        3.18857143e5
          0.60        3.75428571e5
          0.65        4.44857143e5
          0.70        5.4e5
          0.75        7.2e5
          0.80        9.25714286e5

<
SGKGKO "lavoux"=
0 0 1
0.05 0.001698244 0.95
0.1 0.006456542 0.9
0.15 0.017782794 0.85
0.2 0.03801894 0.8
0.25 0.060255959 0.75
0.3 0.085 0.7
0.35 0.125892541 0.65
0.4 0.181970086 0.6
0.45 0.257039578 0.55
0.5 0.34673685 0.5
0.55 0.426579519 0.45
0.6 0.549540874 0.4
0.65 0.630957344 0.35
0.7 0.807630822 0.3
0.75 0.901890977 0.25
0.8 1 0.2

```

```

<SGKGKO "lavoux"=
<0      0.          1.
<0.05   0.003630781 0.95
<0.1    0.018620871 0.90
<0.15   0.068675532 0.85
<0.2    0.10881882  0.8
<0.25   0.155510613 0.75
<0.3    0.208185285 0.7
<0.35   0.266418815 0.65
<0.4    0.329876978 0.6
<0.45   0.398286919 0.55
<0.5    0.471420026 0.5
<0.55   0.549080884 0.45
<0.6    0.631099769 0.4
<0.65   0.717327353 0.35
<0.7    0.807630822 0.3
<0.75   0.901890977 0.25
<0.8    1.          0.2

```

```

SWKWKO "lavoux"=

```

```

0.2 0 0.8
0.25 1.95E-07 0.75
0.3 1.55E-06 0.7
0.35 4.7863E-06 0.65
0.4 1.62181E-05 0.6
0.45 6.30957E-05 0.55
0.5 0.00020893 0.5
0.55 0.000676083 0.45
0.6 0.002041738 0.4
0.65 0.005495409 0.35
0.7 0.013489629 0.3
0.75 0.030902954 0.25
0.8 0.064565423 0.2
0.85 0.125892541 0.15
0.9 0.234422882 0.1
0.95 0.436515832 0.05
1 1 0

```

```

<0.2      0.          0.8
<0.25    9.53674E-07 0.75
<0.3     3.05176E-05 0.7
<0.35    0.000231743 0.65
<0.4     0.000976563 0.6
<0.45    0.002980232 0.55
<0.5     0.007415771 0.5
<0.55    0.016028404 0.45
<0.6     0.03125      0.4
<0.65    0.056313515 0.35
<0.7     0.095367432 0.3
<0.75    0.153590202 0.25
<0.8     0.237304688 0.2
<0.85    0.354092598 0.15
<0.9     0.512908936 0.1
<0.95    0.724196434 0.05
<1.0     1.          0.0

```

```

< -----
EPKPZON : : : = "lavoux"

```

```

CUKPZON : : : = "lavoux"
BOUND-EP production = ep2
<===== Initial compositions =====
<----- PIEGES -----
TRAPZON : : : = "PIEGE"
PREFG "PIEGE" = 100.
ZREFG "PIEGE" = -2.1845e-2
GWC "PIEGE" = 0.
<=====
< ----- DONNEES PUITES -----
BOUND injection = 1 1 1
; production = 100 1 1
FLUXDIR injection = X
FLUXDIR production = X
< -----
< PUITES PRODUCTEUR A PRESSION IMPOSEE 100bars
< -----
PBOUND production = -2.1845e-2 100.
BOUNDCOMP production = .1 0.9
PBOUND-TY production = OUT
<BOUND-PI production = 0.5
< ----- DONNEES NUMERIQUES -----
NMAXITER = 10
CELL-BAL = 1.E-5
NDTRERUN = 10
VARSG = 0.01 0.02
VARSW = 0.01 0.02
<NUMSCHEME = SOLSS
RESOLUTION = DIRECT
DT = 1.e-8 5.e-6 5.e-3
<----- SORTIES -----
ED-BOUND
EX-KRPC = YES
ED-KRPC
ED-TRAP
EX-PVT
ED-MAP
<MAP-ED = ZZ,P,SG*1,SW*1,Y-CO2*1(G9.3),W-CO2*1(G9.3)
< initial water injection i.e. dead cell volume
QBOUND injection = W -120.e-6
BOUNDCOMP injection = 1. 0.
WRP-STATE = YES
SIM-TIME = 0.001
< PUITES INJECTEUR GAS EN Q LIMITE A 5 CC/HR
<QBOUND injection = G 0.
QBOUND injection = G -120.e-6
BOUNDCOMP injection = 0. 1.
SIM-TIME = 0.01
SIM-TIME = 0.02
WRT-STATE = 0.02
WRP-STATE = YES
<SIM-TIME = 1.11
SIM-TIME = 1.14
< -----
< PUITES INJECTEUR EN Q LIMITE A 20 CC/HR
< -----
QBOUND injection = G -480.e-6
SIM-TIME = 1.16
<SIM-TIME = 1.2
WRT-STATE = 0.02
WRP-STATE = YES

```

SIM-TIME = 1.84  
END

## ANNEXE D. Recherche Bibliographique. Déplacement Miscibles.

La tension interfaciale joue un rôle important dans le piégeage de l'huile résiduelle. Ceci se traduit par une relation entre le nombre capillaire (rapport des forces visqueuses aux forces capillaires) et la saturation résiduelle en huile. Dans le cas de l'injection d'eau dans un réservoir, les valeurs de la vitesse, la viscosité et des IFT eau-huile conduisent à de faibles valeurs du nombre capillaire et à des valeurs constantes de  $S_{or}$ . Cependant, la Figure 154 montre qu'une forte diminution de l'IFT et donc une augmentation du nombre capillaire, peut conduire à une réduction significative du  $S_{orw}$ . Ce comportement est aussi observé dans le cas de l'injection de gaz qui conduit à une forte réduction de la valeur de la saturation résiduelle en huile due à une diminution de la valeur de l'IFT gaz-huile.

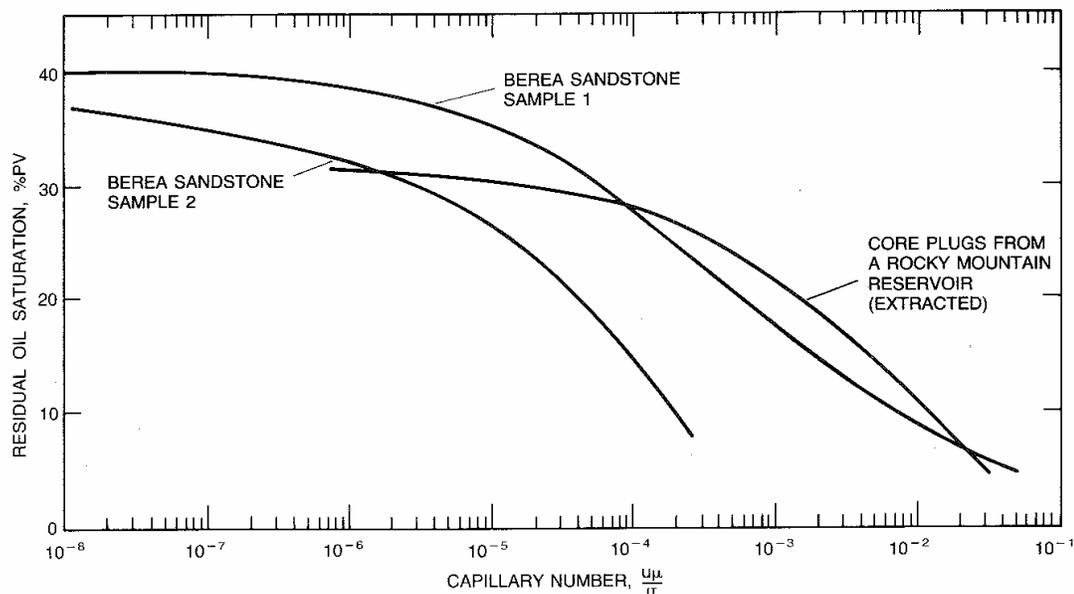


Figure 154 : Évolution de la saturation résiduelle d'huile en fonction du nombre capillaire (Stalkup, 1992).

Certains fluides d'injection utilisés pour des déplacements miscibles se mélangent dans n'importe quelle proportion directement avec l'huile du réservoir et le mélange reste monophasique. Ce type de comportement porte le nom de miscibilité directe ("first-contact miscibility"). Il existe d'autres fluides qui forment deux phases lorsque le mélange est fait mais qui grâce aux transferts de masse entre l'huile du réservoir et le fluide d'injection forment une phase de déplacement miscible avec une zone de transition. Dans cette zone, la composition des fluides varie entre la composition de l'huile de réservoir et celle du fluide injecté et toutes les compositions dans la zone de transition de cette phase sont miscibles avec la composition adjacente. Cette miscibilité atteinte après de multiples contacts entre l'huile de réservoir et le fluide d'injection porte le nom de miscibilité multi-contact ou miscibilité dynamique.

## Applicabilité du déplacement miscible

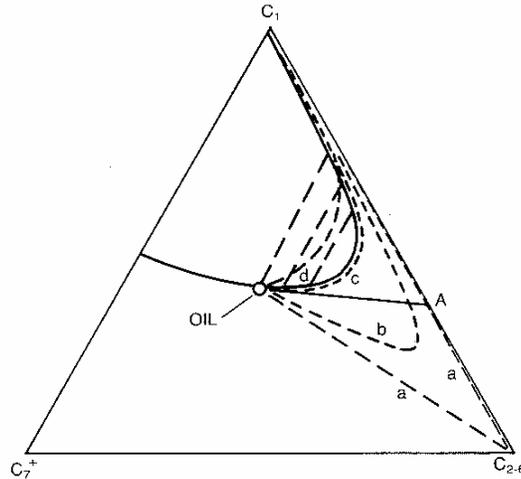
La mise en oeuvre opérationnelle d'un procédé de récupération améliorée basé sur un déplacement miscible dans le réservoir résulte d'un compromis entre des contraintes économiques et technologiques. D'un point de vue technique, un facteur limitant est la condition de pression et de composition requise pour atteindre la miscibilité des phases. Ce facteur est spécialement limitant quand on planifie l'injection avec du gaz naturel, azote ou gaz de combustion. Avec le CO<sub>2</sub> ce facteur est moins limitant car les pressions de miscibilité sont en générale assez modérées entre le CO<sub>2</sub> et l'huile par rapport aux autres gaz. D'un point de vue économique les contraintes sont très importantes, en particulier à cause du coût du fluide d'injection et dans un niveau plus bas à cause des coûts d'opération et d'équipements (unités de compression). La disponibilité du fluide d'injection est aussi une contrainte, en particulier pour le cas d'injection de CO<sub>2</sub> où plus d'un milliard de tonnes pourraient être nécessaires sur la vie du projet. Dans la plupart des cas, il n'existe pas une source suffisamment grande de CO<sub>2</sub> proche du réservoir ( Stalkup, 1992). Pour le CO<sub>2</sub> les coûts des équipements deviennent encore plus importants à cause des problèmes de corrosion inhérent à l'utilisation de ce gaz.

Malgré les problèmes de disponibilité du fluide d'injection (qu'on va appeler solvant), les politiques de réduction des émissions des gaz à effet de serre, en particulier dans le cadre du Protocole de Kyoto pourraient favoriser l'utilisation du CO<sub>2</sub> comme fluide d'injection. Le gaz de combustion et l'azote posent problème pour des champs de grande profondeur à cause d'une pression de miscibilité très élevée. Grâce à une pression de miscibilité beaucoup plus modérée, le CO<sub>2</sub> est le fluide qui a le plus de potentiel pour être utilisé dans des projets de déplacement miscible. Néanmoins, ce potentiel est fortement lié à la disponibilité de CO<sub>2</sub> et au coût de capture et de transport.

## Comportement des phases et miscibilité ( Stalkup, 1992).

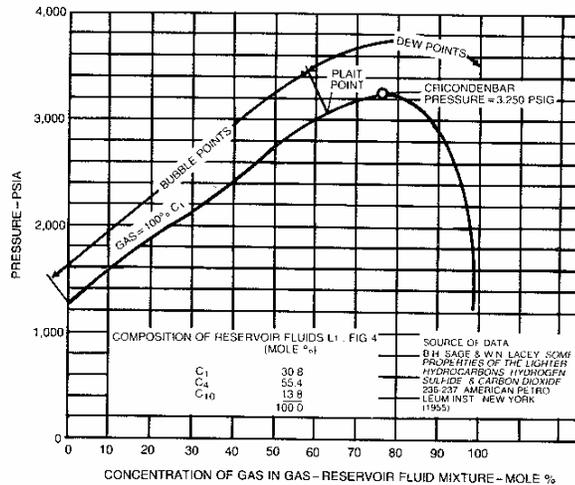
Miscibilité directe : La façon la plus simple et la plus directe d'atteindre la miscibilité consiste à injecter un solvant qui, une fois en contact avec l'huile du réservoir, produit un mélange qui reste sous forme monophasique pour toutes les proportions de solvant injecté. Cet objectif peut être atteint avec des hydrocarbures de poids moléculaire intermédiaire tels que le propane, le butane ou des mélanges d'un gaz de production liquéfié, GPL. La Figure 155 montre un diagramme ternaire, à une certaine pression, avec les conditions de miscibilité directe (ou immédiate). C<sub>2-6</sub> représente le GPL. La composition A est l'intersection entre le côté droit du triangle et la tangente à l'enveloppe des phases qui passe au travers de la composition de l'huile du réservoir. Pour des compositions du solvant entre le point A et celle du GPL la miscibilité sera directe tandis que pour une composition entre la composition A et le méthane la miscibilité directe n'aura pas lieu alors que la miscibilité multi-contact pourrait avoir lieu. Malgré leurs propriétés très satisfaisantes en tant que solvant, certains hydrocarbures de poids moléculaire intermédiaire peuvent occasionner la précipitation des asphaltènes (Bossier & Crawford, 1959). Cette tendance diminue au fur et à mesure que le poids moléculaire du solvant augmente. L'injection en continu de GPL pour des procédés de récupération améliorée est très coûteuse. Au lieu de faire une injection en continu, un volume de GPL limité (slug) est injecté suivi par un autre gaz beaucoup moins coûteux. La miscibilité entre le GPL et le gaz qui le suit peut être atteinte par miscibilité multi-contact. La pression minimale à laquelle on peut atteindre cette miscibilité multi-contact est la pression d'injection dans le réservoir. La Figure 155 illustre

aussi le chemin de dissolution d'un bouchon de solvant suivi d'un gaz qui n'a pas une miscibilité directe; la courbe "a" représente la concentration la plus proche de l'huile, la courbe "b" représente un point au milieu du bouchon de concentration diluée. Au fur et à mesure que le bouchon passe au travers du réservoir son profil de concentration se dilue jusqu'à arriver à la zone diphasique représentée par la courbe "d".



**Figure 155 Miscibilité directe en chemin de dissolution d'un bouchon de solvant**

Pour savoir si un fluide peut avoir une miscibilité directe pour toutes les proportions de mélange avec l'huile de réservoir, il faut connaître le diagramme P-x où x représente la proportion du gaz (solvant) dans le mélange. La Figure 156 montre le diagramme P-x pour un système  $C_1/nC_4/C_{10}$  où x représente la concentration de  $C_1$  dans le mélange.

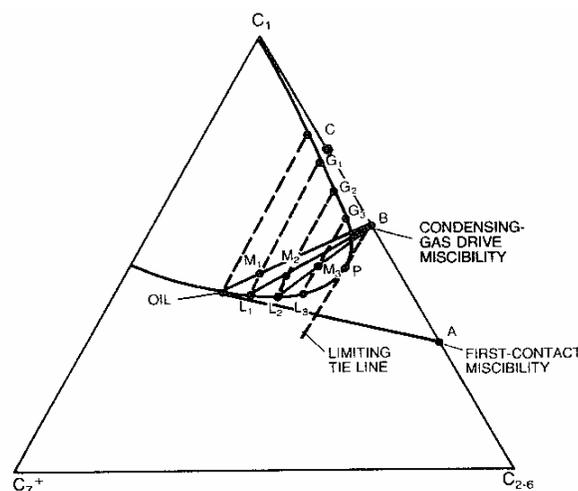


**Figure 156: Diagramme P-x pour les mélanges de  $C_1$  avec un liquide  $C_1/nC_4/C_{10}$  (Hutchinson & Braun 1961)**

Pour des valeurs de pression au-dessus des courbes de point de bulle et de rosée tous les mélanges seront constitués d'une seule phase. La pression la plus forte à laquelle deux phases peuvent exister est appelée le cricondenbar. Au-dessus du cricondenbar tous les mélanges possibles sont constitués d'une seule phase. Le cricondenbar du CO<sub>2</sub> étant très élevé, une miscibilité directe ne peut pas être atteinte pour tous les mélanges CO<sub>2</sub>-huile de réservoir. En revanche, pour des pressions qui sont plus au-dessous des courbes de point de bulle et du point de rosée, la miscibilité multi-contact peut être atteinte.

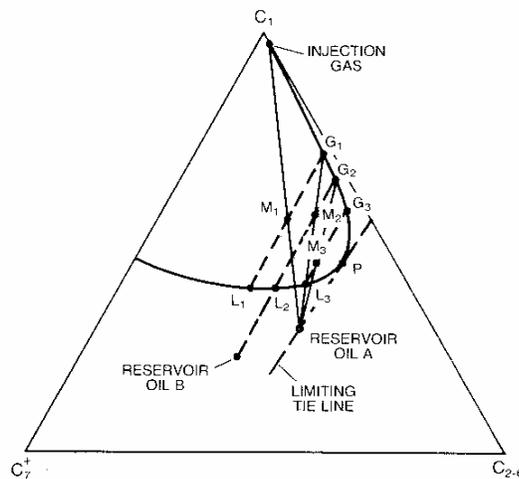
Miscibilité multi-contact (miscibilité dynamique) : La miscibilité multi-contact peut avoir lieu à partir de deux mécanismes : condensation in-situ des composants de poids moléculaire intermédiaire qui appartiennent au fluide d'injection vers l'huile de réservoir ou vaporisation in-situ des composants de poids moléculaire intermédiaire qui appartiennent à l'huile de réservoir vers le fluide d'injection (solvant).

La Figure 157 illustre le mécanisme de condensation in-situ. Un fluide qui a une composition entre les points A et B peut atteindre la miscibilité même s'il ne sont pas miscibles au premier contact grâce au transfert des composants de poids moléculaire intermédiaire, éthane, propane et butane principalement vers l'huile de réservoir. La composition B est définie par la tangente qui passe par le point P (point de passage des points de bulle aux points de rosée, voir Figure 156) et son intersection avec le côté droit du triangle. Le mélange huile du réservoir – fluide d'injection (M<sub>1</sub>) se trouve dans la zone biphasique au premier contact. Le liquide L<sub>1</sub> et le gaz G<sub>1</sub> sont en équilibre à cet endroit du réservoir. Une injection additionnelle subséquente de Gaz B pousse le gaz G<sub>1</sub> en avant dans le réservoir en laissant le liquide équilibré L<sub>1</sub> en contact avec le Gaz B. Le Gaz B et L<sub>1</sub> se mélangent et la composition résultant se place au point M<sub>2</sub>. L<sub>2</sub> et G<sub>2</sub> sont les phases en équilibre qui se forment à partir du mélange M<sub>2</sub>. Dans la continuité de l'injection du Gaz B la composition du liquide change le long de la courbe de point de bulle jusqu'à atteindre le point P où le liquide devient miscible avec le gaz d'injection. Grâce à ce mécanisme, l'huile s'enrichit avec des composants de poids moléculaire intermédiaire jusqu'à la miscibilité avec le gaz d'injection. Donc si le gaz injecté ne contient pas suffisamment de composants de poids moléculaire intermédiaire l'huile n'arrivera pas à s'enrichir jusqu'à la miscibilité.



**Figure 157: Miscibilité par condensation in - situ**

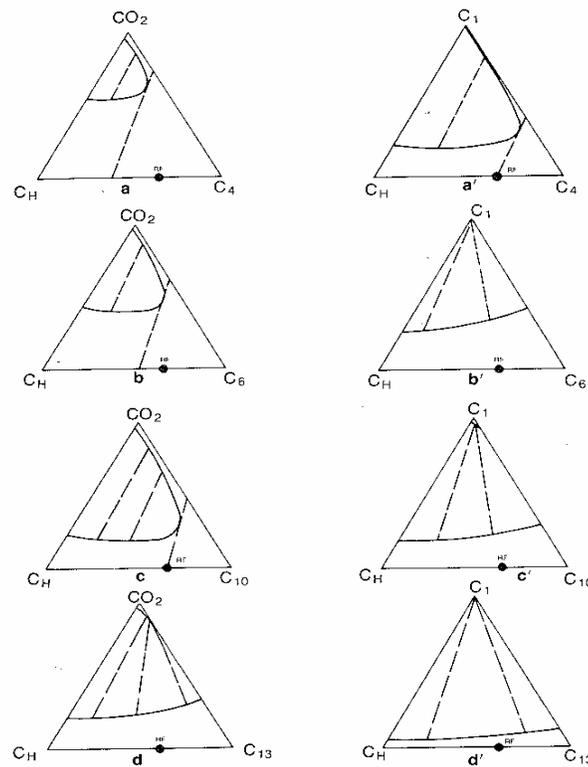
La Figure 158 illustre le mécanisme de vaporisation in-situ. Ce mécanisme est aussi appelé procédé de gaz à haute pression. Ce mécanisme permet au gaz naturel, azote, gaz de combustion et  $\text{CO}_2$  d'atteindre la miscibilité une fois injecté dans le réservoir par extraction des composants intermédiaires et lourds de l'huile. L'avantage du  $\text{CO}_2$  par rapport aux autres solvants est sa capacité d'extraire des composants de plus grand poids moléculaire. Dans la Figure 158 l'huile de réservoir A contient une forte concentration d'hydrocarbures de poids moléculaires intermédiaires et sa composition est sur la ligne limite qui passe à travers le point P qui sépare les points de bulle des points de rosée. Initialement le gaz d'injection et l'huile de réservoir ne sont pas miscibles. Par conséquent le gaz d'injection fait un déplacement immiscible de l'huile qui est au voisinage du puits et laisse une partie d'huile non déplacée derrière le front du gaz. Le mélange entre l'huile A et le gaz d'injection a une composition  $M_1$ . Le liquide  $L_1$  et le gaz  $G_1$  sont en équilibre à cet endroit du réservoir. Une injection subséquente de gaz pousse le gaz  $G_1$  en avant dans le réservoir en laissant le liquide équilibré  $L_1$  à saturation résiduelle. Le contact entre le gaz d'injection et  $L_1$  produit un nouveau mélange de composition  $M_2$ .  $L_2$  et  $G_2$  sont les phases en équilibre qui se forment à partir du mélange  $M_2$ . Une injection postérieure fait que  $G_2$  s'écoule en avant et se met en équilibre avec l'huile non contactée du réservoir. Dans la continuité de l'injection la composition du front de gaz change le long de la courbe de rosée jusqu'à atteindre le point P où le liquide devient miscible avec le gaz d'injection. Si l'huile de réservoir se situe sur la ligne limite ou à droite de cette ligne (huile de réservoir A), la miscibilité dynamique par vaporisation in-situ peut être atteinte à partir d'un gaz naturel. Si la composition de l'huile du réservoir se place à gauche de la ligne limite, l'enrichissement du gaz aura lieu seulement jusqu'à une composition du gaz en équilibre qui se trouve sur la ligne d'équilibre qui passe à travers la composition de l'huile. Par exemple, l'huile du réservoir B est un exemple d'une composition d'huile avec laquelle le gaz injecté ne sera jamais miscible à la pression de ce diagramme. Une fois l'huile déplacée le gaz pourra s'enrichir jusqu'à une composition  $G_2$  parce qu'un autre contact entre l'huile du réservoir et le gaz  $G_2$  aura comme résultat seulement un mélange sur la ligne d'équilibre qui passe à travers de  $G_2$ .



**Figure 158: Miscibilité par vaporisation in - situ**

La Figure 159 montre des diagrammes de comportement des phases pour le  $\text{CO}_2$  et le méthane avec des mélanges d'une huile lourde et des composants de poids moléculaire bas

et intermédiaire. Tous les diagrammes ont été tracés à la même température. Pour cette huile du réservoir la miscibilité immédiate ou directe nécessite d'une pression plus forte que celles des diagrammes. La Figure 159-a et la Figure 159-a' montrent que la miscibilité multi contact peut-être atteinte avec beaucoup plus de facilité pour le CO<sub>2</sub> par rapport au gaz méthane. Si les composants secondaires de l'huile de réservoir sont plus lourds (comparer Figure 159-a avec la Figure 159-d) la pression nécessaire pour atteindre la miscibilité dynamique doit être plus grande. La Figure 159-b et la Figure 159-b' montrent que pour la même pression et le même type d'huile on peut atteindre la miscibilité multi-contact avec le CO<sub>2</sub> mais pas avec le méthane, donc que la pression minimale de miscibilité (MMP, de l'anglais *Minimum Miscibility Pressure*), c'est-à-dire, la pression à laquelle les phases deviennent miscibles, sera plus grande en utilisant le méthane comme solvant d'injection.



**Figure 159: Comportement des phases du CO<sub>2</sub> et du méthane avec un hydrocarbure à pression constante**

#### Méthodes de détermination des conditions de miscibilité

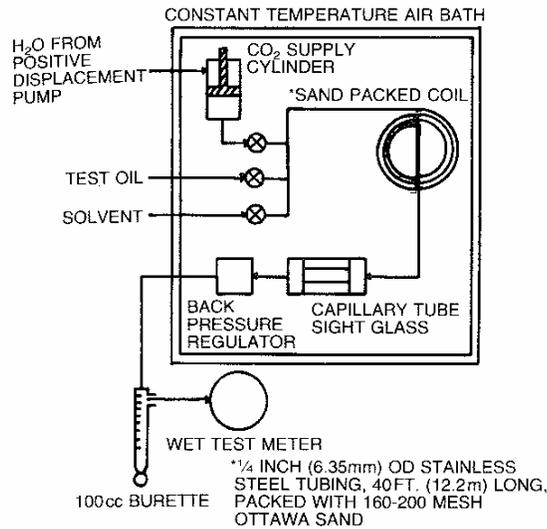
Pour la conception et le développement des procédés de déplacement miscible la détermination au laboratoire des conditions de miscibilité est essentielle. Les tests de déplacement sont considérés comme les plus performants pour déterminer la pression minimale requise pour atteindre la miscibilité (MMP) ainsi que la composition minimale d'un gaz enrichi pour atteindre la miscibilité (MMC, de l'anglais *Minimum Miscibility Concentration*).

Méthode de diagrammes pseudoternaires : La construction des diagrammes pseudoternaires peut être utilisée pour déterminer les conditions de miscibilité. Pourtant la composition d'équilibre du gaz et du liquide sont très difficiles à obtenir et nécessitent un temps d'expérimentation très long. De plus, les pentes des lignes d'union entre le gaz et le liquide en équilibre peuvent être différentes (cellules d'équilibre vs. tests de déplacement dans un milieu poreux). Cette différence dans le chemin de composition (voir Figure 158) suivi pendant le déplacement doit avoir une influence sur la pression et la composition requise pour atteindre la miscibilité. Jensen & Michelsen (1990) ont montré que pour des systèmes avec plus de trois composants la méthode de diagrammes pseudoternaires n'indique pas nécessairement les bonnes conditions de miscibilité. Dans les diagrammes pseudoternaires il y a deux lignes d'équilibre qui contrôlent le comportement du déplacement : une ligne liée à la composition de l'huile réservoir et une autre liée à la composition du gaz d'injection. Selon Jensen & Michelsen (1990), il existe trois lignes d'équilibre qui contrôlent le déplacement : les deux nommées auparavant et une troisième qui est la seule ligne dans un diagramme quaternaire qui entrecoupe l'extension de la ligne d'équilibre qui passe à travers la composition de l'huile et celle qui passe à travers la composition du gaz injecté. Différentes approximations existent dans la littérature (Wang & Orr, 1998; Jessen *et al.*, 1998) pour résoudre les systèmes d'équations correspondant à cette troisième ligne d'équilibre pour un nombre arbitraire de composants dans l'huile du réservoir ainsi que dans le gaz d'injection). Ces modèles sont essentiellement des modèles de déplacement 1D où il n'y a pas de dispersion.

Méthode des tubes minces (de l'anglais Slim Tubes Test, STT) : L'un des inconvénients des méthodes de déplacement est le problème de digitation dû au contraste de viscosité mais aussi à la différence de masse volumique entre l'huile et le solvant injecté. Pour limiter le phénomène de digitation, il est nécessaire de travailler avec des vitesses d'écoulement très basses pour diminuer la tendance du front de solvant à s'étaler mais ces vitesses ne sont pas réalisables au laboratoire. Pour éviter ce type de problèmes, des tests appelés de tube de faible diamètre (de l'anglais Slim Tube Tests, STT) ont été mis en place. La Figure 160 montre un appareillage de tubes minces pour déterminer la MMP (Yellig & Metcalfe, 1980). Il s'agit de déterminer la pression minimum à laquelle l'injection d'un gaz dans une huile de réservoir conduit à un mélange homogène. Le design de cet appareillage permet de supprimer la digitation grâce à un coefficient de dispersion transverse très grand qui est obtenu à partir d'un diamètre de tube petit et une longueur très grande. Dans le cas de déplacement par injection de CO<sub>2</sub> les problèmes de balayage préférentiel d'une partie du milieu poreux deviennent moins importants grâce à une différence de masse volumique avec de l'huile moins importante par rapport aux autres solvants aux conditions de réservoir.

La pièce principale de cet appareillage est un tube métallique mince de 0,635 cm de diamètre et 12,15 m de longueur. Le tube est rempli de sable et saturé avec de l'huile de réservoir pour chaque pression à évaluer. Des quantités connues de solvant sont introduites dans le tube, ce qui a pour effet de déplacer l'huile de réservoir. La masse d'huile et le volume du solvant produits sont enregistrés en continu au niveau d'un séparateur. Les facteurs de récupération de l'huile sont déterminés pour une injection de solvant égale à un pourcentage du volume poreux. Yellig & Metcalfe (1980) ont calculé le facteur de récupération pour un volume d'injection égal à 120% du volume poreux (Figure 161) sur une large gamme de pression. Le point où l'augmentation du facteur de récupération devient très petit par rapport à la tendance pour les plus basses pressions est recommandé

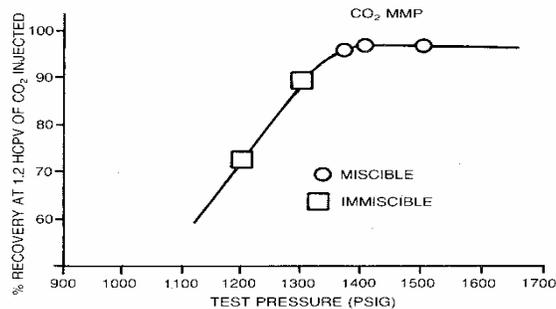
comme critère pour déterminer la pression ou la composition pour laquelle la miscibilité multi-contact a lieu.



**Figure 160: Schéma d'un appareillage du tube mince pour déterminer la MMP (Yellig & Metcalfe 1980)**

La détermination de la MMP à partir des STT prend entre 4 et 6 semaines. L'inconvénient principal de ces expériences est lié à la nature du milieu poreux utilisé, lequel doit être représentatif du réservoir. Le milieu a une influence différente sur les équilibres thermodynamiques qu'il s'agisse de sable ou de billes de verre, ou encore en fonction du diamètre de particules.

Jessen & Stenby (2005) comparent deux méthodes de détermination de MMP basées sur la caractérisation des fluides (basées sur les équations d'état de Peng-Robinson ou Soave-Redlich-Kwong) et l'utilisation de calculs thermodynamiques, à partir d'une base de données de 13 échantillons d'huile de réservoir pour lesquels des résultats des tests de tubes minces et des "*swelling*" tests (tests de détente isotherme à volume constant) étaient disponibles. Les résultats montrent principalement que seule la prise en compte de *swelling* tests apporte une réelle amélioration de la prédiction de la MMP et que les deux types de description conduisent à des résultats comparables.



**Figure 161: Résultats d'un test de tube mince ( Yellig & Metcalfe, 1980)**

Corrélations : Il est aussi possible d'estimer les conditions de miscibilité à partir de corrélations. Dans les meilleurs cas on arrive à des valeurs proches (50 ou 100 psi) des résultats expérimentaux, mais dans certains cas on peut constater des erreurs de plus de 1000 psi par rapport aux expériences ( Stalkup 1994). Les corrélations sont souvent utilisées pour trier les réservoirs pour lesquels on peut appliquer la méthode de déplacement miscible. Pour la conception et le développement d'un projet les conditions de miscibilité doivent être déterminées expérimentalement.

Méthode de la disparition de la tension interfaciale (Vanishing Interfacial Tension, VIT) :

Les procédés de déplacement miscibles sont définis comme des procédés où il n'y a pas d'interface entre la phase déplacée (huile de réservoir) et la phase déplaçante (Rao *et al.*, 1997), c'est à dire que la tension interfaciale entre les phases n'existe pas. Néanmoins, dans le cadre des méthodes expérimentales traditionnelles utilisées pour estimer les conditions de miscibilité (MMP et MMC), la tension interfaciale ne peut pas être mesurée directement. C'est le cas du STT pour lequel la miscibilité est estimée à partir des valeurs du facteur de récupération.

Depuis quelques années la méthode de la goutte pendante est utilisée pour estimer les conditions de miscibilité à partir d'une technique développée par Rao (1997) nommée "*Vanishing Interfacial Tension*" (VIT). Cette technique est basée sur le fait que la tension interfaciale doit tendre asymptotiquement vers zéro au fur et à mesure que deux phases s'approchent du point de miscibilité. Le test de VIT permet d'estimer les conditions de miscibilité en 2-3 jours par rapport à 4-6 semaines pour le test STT et elle a besoin de quantités de fluides inférieures à celles requises pour le STT.

Comme une valeur d'IFT égale à zéro ne peut pas être mesurée, il est nécessaire pour la détermination de la MMP, par exemple, de monter en pression jusqu'au moment où l'IFT ne peut plus être mesurée, c'est-à-dire la pression pour laquelle la formation d'une goutte n'est plus possible. Par conséquent, la valeur de la MMP est obtenue par extrapolation à la pression pour laquelle la valeur de l'IFT est égale à zéro. La Figure 162 montre des résultats obtenus par Rao *et al.* (2000), pour une huile recombinée et différentes compositions de gaz d'injection.

La Figure 163 montre l'image qu'on peut obtenir lors d'un essai pour une pression supérieure à la MMP (Tabakayashi *et al.*, 2004).

Entre les conditions de miscibilité estimées à partir de la méthode STT et à partir de l'approche VIT différents auteurs ont trouvé des écarts importants (Rao *et al.*, 1997, Takabayashi *et al.*, 2004). La Figure 164 montre des résultats obtenus avec la VIT et le STT pour les mêmes fluides et la même température. Cet écart peut être expliqué par le fait que la miscibilité multi-contact est un phénomène qui ne peut pas avoir lieu avec la technique de la goutte pendante, mais qui peut avoir lieu dans le test STT. Il faut aussi se rappeler que le milieu poreux a une influence importante sur les expériences STT et que cette influence pourrait aussi expliquer l'écart entre la VIT et le STT.

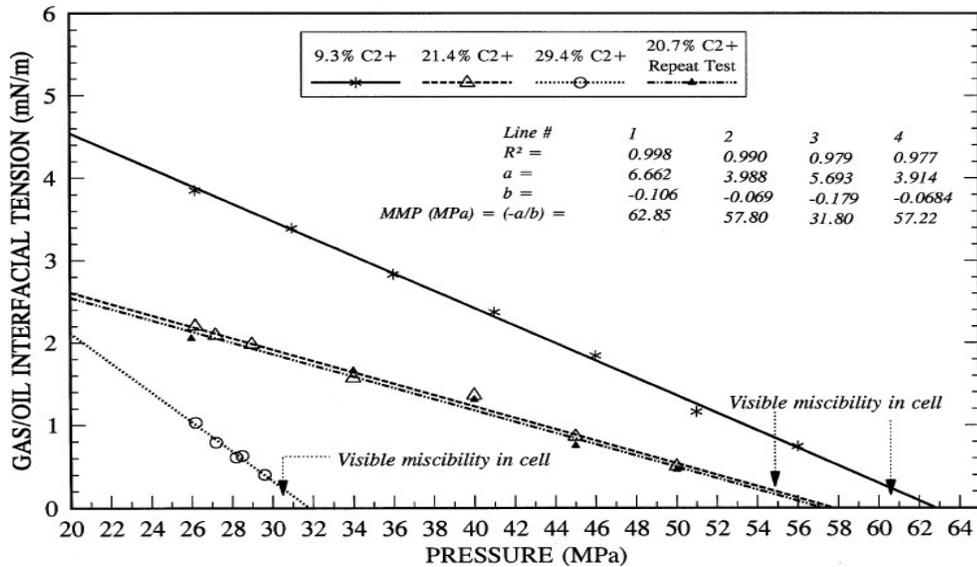


Figure 162: Effet de la pression sur l'IFT. Huile du Champ Terra Nova + Solvants

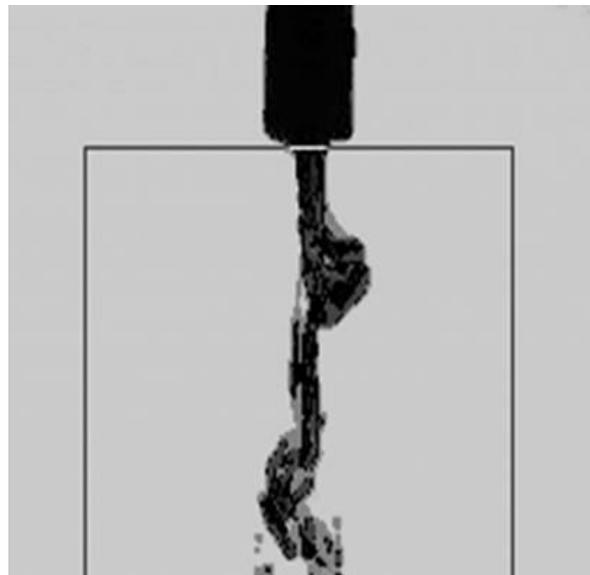


Figure 163: Miscibilité de l'huile dans le solvant pour une pression supérieure à la MMP

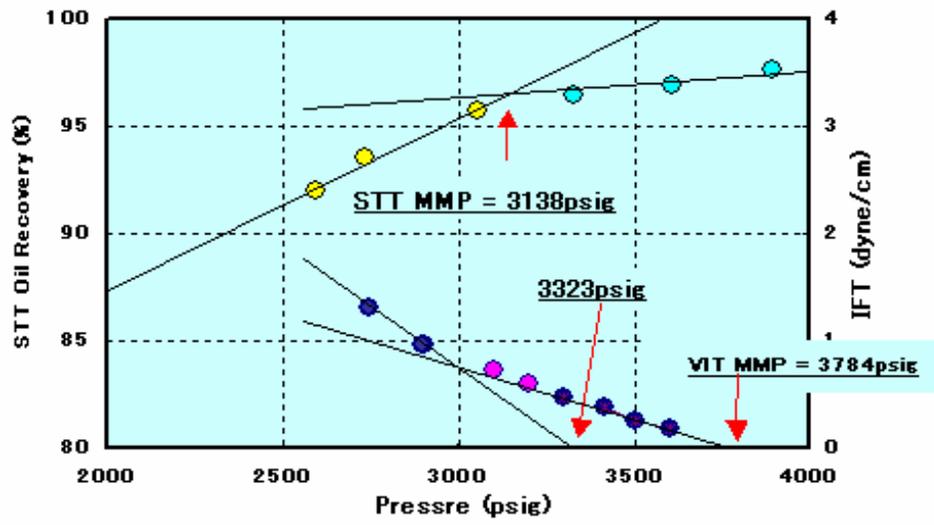


Figure 164: MMPs obtenus par STT et par VIT (Takabayashi *et al.*, 2004)