

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITÉ DE KASDI MERBAH OUARGLA**



FACULTE DES HYDROCARBURES, ENERGIES RENOUVELABLES,  
SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS



DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

**THESE**

PRÉSENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE DOCTORAT DES SCIENCES

Spécialité : Géologie.

Option :Géologie.

Présenté par :

**Abbas Hadj Abbas**

*THÈME*

*Etude de la stabilité des asphaltènes  
dans le brut Algérien  
en cours de récupération primaire et assisté*

**Soutenu publiquement le : 08/11/18**

**Devant le jury d'examen :**

<b>M. NEZLI Imad Eddine</b>	<b>Pr. Univ. de Ouargla</b>	<b>Président</b>
<b>M. HACINI Messaoud</b>	<b>Pr. Univ. de Ouargla</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>M. HAMZAOUI Ahmed Hichem</b>	<b>Pr. CNRSM – LVMU- Tunisie</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. SAAIDI Mokhtar</b>	<b>Pr. Univ. de Ouargla</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. Nashaat N.NASSAR</b>	<b>Pr. Univ de Calgary</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. OUAHRANI Med Ridah</b>	<b>Pr.Univ El Oued</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. KHODJA Mohamed</b>	<b>PDG de CRD Sonatrach</b>	<b>Invité</b>

**Année Universitaire : 2018/2019**

## Abstract

Light oil is considered the first source of energy in the world and plays a key role in the economy of many countries. Many problems arise during oil recovery processes. Asphaltenes are among one of these problems. Asphaltenes are defined as the heavy and polar fraction in crude oil or bitumen which is insoluble in n-alkanes (e.g. n-heptane  $C_7$ ) and soluble in toluene. It can be precipitated in many levels; near-wellbore region, wellhead, separators, tubing and safety valves. This precipitation not only occurs in the heavy oil that contains high quantities of asphaltenes but also happens in the light oil which contains a few amount of this material. For example, the oil of Hassi Messaoud which is located in Algeria is low in asphaltenes content, however asphaltenes deposition was recorded during the production. It is crucial to mention that the deposition of asphaltenes does not depend on its concentration in the oil, meanwhile it highly relies on the stability of asphaltenes. In this study, asphaltene sample was extracted from Hassi Messoud Oil field using the ASTM D standard method. The extracted asphaltenes were characterized using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), X-ray Diffraction (XRD) and Elemental Analysis.

Iron oxide nanoparticles ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) were chosen as a candidate for enhancing asphaltenes stability. Hence, before studying the stability of asphaltenes in the oil matrix in the presence of nanoparticle, understanding the interaction between nanoparticles and the asphaltenes were considered first. Here we used the batch adsorption mode in toluene-based solution for understanding the adsorption of asphaltenes into in house prepared iron oxide nanoparticles. Preliminary results showed that the iron oxide nanoparticles have a high affinity for asphaltenes and the adsorption equilibrium was achieved in 15 min. The Solid Liquid Equilibrium (SLE) isotherm model was

used to correlate the adsorption experimental data. An excellent agreement was reached between the SLE model and the experimental data.

**Keywords:** Algerian asphaltenes, insoluble asphaltenes, soluble asphaltenes, oxidation. iron oxide nanoparticles, adsorption.

## **Résumé**

Le pétrole léger est considéré comme la première source d'énergie dans le monde et joue un rôle clé dans l'économie de nombreux pays. De nombreux problèmes surviennent lors des processus de récupération du pétrole. Les asphaltènes font partie de ces problèmes. Les asphaltènes sont définis comme la fraction lourde et polaire dans le pétrole brut ou le bitume qui est insoluble dans les n-alcanes (par exemple le n-heptane C7) et soluble dans le toluène. Il peut être précipité à plusieurs niveaux ; région du puits de forage, tête de puits, séparateurs, les pipes de transport et les vannes de sécurité. Cette précipitation se produit non seulement dans l'huile lourde qui contient des grandes quantités d'asphaltènes mais aussi dans l'huile légère qui contient une petite quantité de ce matériau. Par exemple, l'huile de Hassi Messaoud qui est située en Algérie est pauvre en asphaltènes, mais les dépôts d'asphaltènes ont été enregistrés pendant la production. Il est important de mentionner que le dépôt d'asphaltènes ne dépend pas de sa concentration dans l'huile, alors qu'il dépend fortement de la stabilité des asphaltènes. Dans cette étude, l'échantillon d'asphaltène a été extrait du champ pétrolifère Hassi Messaoud en utilisant la méthode standard ASTM. Les asphaltènes extraits ont été caractérisés en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (TGA), la diffraction des rayons X (XRD) et l'analyse élémentaire. Des nanoparticules d'oxyde de fer ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont été choisies pour améliorer la stabilité des asphaltènes. Ainsi, avant d'étudier la stabilité des asphaltènes dans la matrice pétrolière en présence de nanoparticules, la compréhension de l'interaction entre les

nanoparticules et les asphaltènes a été considérée en premier lieu. Ici, nous avons utilisé le mode d'adsorption par lots dans une solution à base de toluène pour comprendre l'adsorption des asphaltènes dans des nanoparticules d'oxyde de fer préparés. Les résultats préliminaires ont montré que les nanoparticules d'oxyde de fer ont une grande affinité pour les asphaltènes et que l'équilibre d'adsorption a été atteint en 15 min. Le modèle isotherme Solid Liquid Equilibrium (SLE) a été utilisé pour corréler les données expérimentales d'adsorption. UN excellent accord a été obtenu entre le modèle SLE et les données expérimentales.

**Mots clés :** Asphaltènes algériens, asphaltènes insolubles, asphaltènes solubles, oxydation. nanoparticules d'oxyde de fer, adsorption

# REMERCIEMENTS

*Tout d'abord nous remercions infiniment le bon dieu puissant de la bonne santé, la volonté et la patience qu'il nous a données tout le long de nos études.*

*Je présente mes plus sincères remerciements à mes deux promoteurs: [Hacini Messaoud](#) et [Nashaat Nassar](#) pour leurs suivi, leurs patience, leurs conseils et leurs aide, tout au long des journées d'accomplir ce travail modeste.*

*Un merci spécial va à nos chères enseignantes [Dr. Abdallah Manasrah](#) [Dr.Lante Carbognani](#) [Dr. Khalid Omar](#)*

*Nous tenons également à remercier [Dr.Tatiana.M](#),[Dr. Amjad El quanni](#),[Dr.Khodja Mohamed](#) et [Dr.Benaamara Chahrazad](#), [Korichi Maarouf](#) et [Aiachi Omar Asmaa](#) pour leurs gentillesse.*

*Nous tenons à remercier aussi les membres de jury*

*Notre gratitude est aussi acquise à tous les membres de group de recherche [Dr.Nassar for nanotechnology research](#) ,University of Calgary Canada.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à:*

*A ma source de tendresse, l'être la plus chère dans le monde,  
la femme la plus patiente , ma très chère mère.*

*Mon idéal, l'être le plus généreux, mon très cher père tous  
leurs sacrifices.*

*Mes très chères beaux frères :  
Belkhir, Djilali, Slimane, Imad, Walide.*

*Ma chère femme  
Djemaa Boussaid*

*Mes fils:*

*Loudjine, Mahir*

*Abbas  
Hadj Abbas*

## **Table des matières**

---

Remerciements.....	I
Table des matières.....	V
Liste des figures .....	XIV
Liste des tableaux .....	XVII

### **Chapitre I : Introduction**

1.1 Introduction.....	1
1.2 Objectifs.....	5
1.3 Organisation de la thèse.....	6

### **Chapitre 02 : Les asphaltènes et la nanotechnologie.**

2.1. Introduction :.....	9
2.2. Le pétrole brut.....	9
2.2.1 Chimie générale de pétrole brut .....	9
2.2.2. L'origine organique du pétrole :.....	12
2.2.3. Classification des bruts pétroliers.....	12
2.2.4. Caractérisation de pétrole brut .....	13
2.2.4.1. Caractérisation (Fractionnement) par distillation .....	13
2.2.4.2 Caractérisation (Fractionnement) par SARA.....	16
2.3. Asphaltènes .....	17
2.3.1. Définition.....	17
2.3.2. Composition chimique des asphaltènes.....	18
2.3.3. Structure moléculaire des asphaltènes.....	20
2.3.4. La masse molaire des asphaltènes .....	22
2.3.5 La Densité des asphaltènes.....	22
2.3.6. Agrégation des asphaltènes .....	23
2.3.6.1. Influence des résines sur la stabilité des asphaltènes.....	24
2.3.6.2. Influence de la nature et la quantité du flocculant sur la floculation et la Précipitation des asphaltènes.....	25
2.3.6.3. Influence du solvant sur la floculation et la précipitation des asphaltènes .....	26
2.3.6.4. Influence de la température et de la pression sur la floculation des asphaltènes .....	26

2.4. Asphaltènes et nanoparticules .....	28
2.4.1. Définition de nanotechnologie .....	28
2.4.2. Définition des nanoparticules .....	29
2.4.3. Nanoparticules d'oxyde de fer dans le domaine des asphaltènes.....	30
2.4.4. L'effet de température sur l'adsorption des asphaltènes .....	33
2.4.5. Adsorption isotherme des asphaltènes .....	33

**Chapitre 03 : Présentation de Champ HMD et les problèmes d'exploitations rencontrées.**

3.1. Introduction.....	36
3.2. Présentation du champ de Hassi Messaoud .....	36
3.2.1- Situation géographique .....	37
3.2.2- Zones et numérotation des puits .....	38
3.2.3- Situation Géologique du Champ .....	39
3.2.4. Aspect stratigraphique .....	40
3.2.4.1. Le Socle : .....	40
3.2.4.2. Le Paléozoïque : .....	40
3.2.5. Tectonique du champ : .....	47
3.2.5.1 Structuration Antétriasique : .....	47
3.2.5.2. Structuration Post-Triasique: .....	48
3.2.6. Caractéristiques du gisement.....	50
3.2.7. Caractéristiques des fluides .....	51
3.2.8. Liaison couche-trou .....	51
3.3 Problèmes d'exploitations rencontrées au champ Hassi Messaoud .....	52
3.3.1. Les problèmes de dépôts d'asphaltènes .....	52
3.3.2 Localisation des dépôts d'asphaltènes.....	53
3.3.3 Les techniques de traitement des asphaltènes au niveau de Champ Hassi Messaoud .....	54
3.4. Exemple de Traitement au Reformat de puits HGA 35.....	56
3.4.1 Objectif de l'intervention .....	56
3.4.2 Complétion de puits.....	57
3.4.3 Caractéristiques géologiques .....	57
3.4.4 Situation de puits avant l'opération.....	58

3.4.5 Discussion et recommandations .....	58
3.4.6 Les séquences des opérations .....	58
3.4.7 Exécution de l'opération .....	59
3.4.8 Paramètres du puits avant l'opération .....	60
3.4.9 Paramètres du puits après l'opération .....	60

#### **Chapitre 04 Méthodes et moyens utilisés.**

4.1. Introduction.....	62
4.2. Matériaux .....	62
4.3. Méthodes.....	63
4.3.1 Echantillonnage des huiles à partir le fond .....	63
4.3.2 Extracteur de Soxhlet .....	64
4.3.3 Protocole d'extraction des asphaltènes originaux .....	67
4.3.4 Préparation des asphaltènes solubles et insolubles.....	67
4.3.5 Caractérisation des asphaltènes .....	68
4.3.5.1 Analyse élémentaire.....	68
4.3.5.2 Spectroscopie infrarouge de transformation de Fourier (FTIR) .....	71
4.3.5.3 Analyse thermogravimétrique (TGA).....	73
4.3.5.4 Diffraction des rayons X (RDX).....	75
4.3.6.1 Préparation de nanoparticules d'oxyde de fer magnétite ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	78
4.3.6.2 Caractérisation de nanoparticules d'oxyde de fer magnétite ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	79
4.3.6.3 Adsorption d'asphaltènes sur des nanoparticules d'oxyde de fer .....	84
4.3.7 Cinétique d'agrégation des asphaltènes .....	85

#### **Chapitre 5 : Résultats et discussions**

5.1 Introduction.....	88
5.2 Caractérisation des six échantillons d'asphaltènes .....	88
5.2.1 Analyse élémentaire (EA) .....	88
5.2.2 Analyse spectrale FT-IR.....	89
5.3. Caractérisation de l'échantillon a .....	93
5.3.1 Analyse élémentaire .....	93
5.3.2 Analyse spectrale FT-IR.....	95

5.3.3 Profils TGA / DSC .....	98
5.3.4 Diffraction des rayons X .....	101
5.4 Caractérisation des nanoparticules de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	104
5.5 Adsorption des asphaltènes sur des nanoparticules d'oxyde de fer ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	108
5.5.1 Cinétique d'adsorption.....	108
5.5.2 Adsorption isotherme .....	112
5.6 Cinétique d'agrégation-Fragmentation des asphaltènes .....	115
<b>Conclusions et Recommandations</b>	
1. Conclusions .....	117
2 Recommandations .....	118

# Liste des Figures

---

## Chapitre I

- Figure 1.1** Régions productrices de pétrole dans le monde. En 2009 ..... 2
- Figure 1.2** représentation schématique de la conception de la thèse. .... 8

## Chapitre II

- Figure 2.1** Modèle colloïdal de pétrole (adapté de Pfeiffer et Saal) ..... 12
- Figure 2.2** Fractionnement par distillation ..... 16
- Figure 2.3** Fractionnement SARA. .... 16
- Figure 2.4** Vue réelle des Asphaltenes et des résines séparés du pétrole brut. .... 18
- Figure 2.5** Composition chimique des asphaltenes. .... 19
- Figure 2.5** Structure moléculaire hypothétique des asphaltenes condensées..... 20
- Figure 2.6** Structure moléculaire hypothétique de l'asphaltenes dispersé..... 21
- Figure 2.7** les étapes de l'agrégation des asphaltenes..... 24
- Figure 2.8** Stabilisation stérique des asphaltenes par les résines ; b : déstabilisation et floculation des asphaltenes..... 25
- Figure 2.9** Effet de la température sur la floculation des asphaltenes (huile de Hassi Messaoud).28
- Figure 2.10** Effet de la pression sur la floculation des asphaltenes (huile de Hassi Messaoud)... 28
- Figure 2.11** Échelles comparative..... 30

## Chapitre III

- Figure 3.1** localisation de Hassi Messaoud comparée à d'autres réservoirs ..... 38
- Figure 3.2** Répartition des zones sur le champ de Hassi Messaoud ..... 39
- Figure 3.3** Situation Géologique du Champ Hassi Messaoud ..... 39
- Figure 3.4** Colonne litho-stratigraphique du champ de Hassi Messaoud. .... 46
- Figure 3.5** Localisation des dépôts d'asphaltenes..... 54
- Figure 3.6** Localisation du puits HGA 35..... 56
- Figure 3.7** Historique de la production du puits HGA 35 ..... 61

## Chapitre IV

<b>Figure 4.1</b> Structure chimique de Solvant n-heptane (n-C7). .....	63
<b>Figure 4.2</b> Représentation schématique d'un extracteur de Soxhlet.....	66
<b>Figure 4.3</b> Représentation schématique de la procédure de préparation des trois échantillons... ..	68
<b>Figure 4.4</b> Analyseur élémentaire 2400 série II (Perkin Elmer, Canada). .....	70
<b>Figure 4.5</b> Analyseur ANTEK 9000 NS .....	71
<b>Figure 4.6</b> bromure de potassium pur (KBr).....	73
<b>Figure 4.7</b> Shimadzu IR Affinity-1S FTIR (Mandel, USA) thermo .....	73
<b>Figure 4.8</b> Analyseur (SDT Q600, TA Instruments, Inc., New Castle, DE). .....	75
<b>Figure 4.9</b> Exemple d'affichage des data après le ATG. ....	75
<b>Figure 4.10</b> Exemple de diffractogramme de poudre. ....	78
<b>Figure 4.11</b> Réseau cristallin en cours de diffraction X.....	78
<b>Figure 4.12</b> Modèle BET d'adsorption multicouch.....	83
<b>Figure 4.13</b> microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM).....	85
<b>Figure 4.14</b> Principe de diffusion dynamique de la lumière .....	88
<b>Figure 5.1</b> Spectres FTIR pour les six échantillons des asphaltènes. ....	93
<b>Figure 5.2</b> Spectres FTIR pour les asphaltènes originaux, solubles et insolubles. ....	98
<b>Figure 5.3</b> TGA-DSC de l'oxydation originale, soluble et insoluble des asphaltènes. ....	102
<b>Figure 4.4</b> diffraction des rayons X pour les asphaltènes originaux, solubles et insolubles.....	104
<b>Chapitre V</b>	
<b>Figure 5.5</b> Vue en coupe d'un modèle d'asphaltènes. ....	105
<b>Figure 5.6</b> Diffraction des rayons X pour la poudre de Magnétite $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoparticules préparées. ....	107
<b>Figure 5.7</b> Images HRTEM pour les nanoparticules de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> étudiées (la marque de lignedans les images correspond à 20 et 50 nm).....	109
<b>Figure 5.8</b> Cinétique d'adsorption des asphaltènes sur des nanoparticules de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	111
<b>Figure 5.9</b> : Évaluation des concentrations avec le temps. ....	113
<b>Figure 5.9</b> adsorption isothermes d'asphaltènes sur des nanoparticules de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	116

## Liste des Tableaux

---

### Chapitre II

<b>Tableau 2.1:</b> Classification des huiles brutes.....	13
<b>Tableau 2.2</b> Caractérisation des quelques brut mondial par la méthode SARA.....	17
<b>Tableau 2.3</b> Comparaison de l'analyse élémentaire entre les asphaltènes algériens et certains asphaltènes d'origines différentes. ....	20

### Chapitre III

<b>Tableau 3.1</b> Complétion de puits HGA 35 .....	57
<b>Tableau 3.3</b> Fluides utilisés .....	59
<b>Tableau 3.4</b> paramètres de puits avant l'opération de traitement au reformat.....	60
<b>Tableau 3.5</b> paramètres de puits après l'opération de traitement au reformat .....	60

### Chapitre V

<b>Tableau 5. 1.</b> Analyse élémentaire des six échantillons d'asphaltènes.....	90
<b>Tableau 5. 2</b> Analyse élémentaire des trois échantillons d'asphaltènes. ....	95
<b>Tableau 5.3.</b> Analyse élémentaire des asphaltènes algériens par rapport aux autres asphaltènes.	95
<b>Tableau 5.4</b> Affectations spectrales infrarouges pour trois échantillons d'asphaltènes obtenus .	98
<b>Tableau 5.5</b> Paramètres d'aromaticité et de cristallinité des asphaltènes d'origine, solubles et insolubles. ....	105
<b>Tableau 5.5 :</b> Caractérisations de nanosorbats $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sélectionnés. ....	106

## Abréviations et symboles

ASTM:	American Society of Testing and Materials
API :	American Petroleum Institute
FTIR :	Fourier Transform Infrared (L'Infrarouge de Transformée de Fourier)
AE :	Analyses élémentaires
XRD :	X-Ray Diffraction (la diffraction des rayons XRD)
TGA	Thermogravimetric Analysis (Analyse Thermogravimétrique)
XPS :	X ray photoelectron spectroscopy
RMN :	résonance magnétique nucléaire
BET:	Brunauer-Emmett-Teller
HRTEM	High resolution transmission electron microscopy (Microscopie électronique à transmission à haute résolution)
UV	Ultraviolet
DLS	Dynamic Light Scattering (la diffusion dynamique de la lumière)
EOS :	equation of state
R-C :	Reservoir Condition
IR :	Infrarouge
SARA:	Saturates, Aromatics, Resines and Asphaltenes.
(AS) <sub>OR</sub> :	l'échantillon original d'asphaltenes.
(AS) <sub>S</sub> :	asphaltenes solubles.
(AS) <sub>NS</sub> :	asphaltenes insolubles

## Chapitre 01 : Introduction

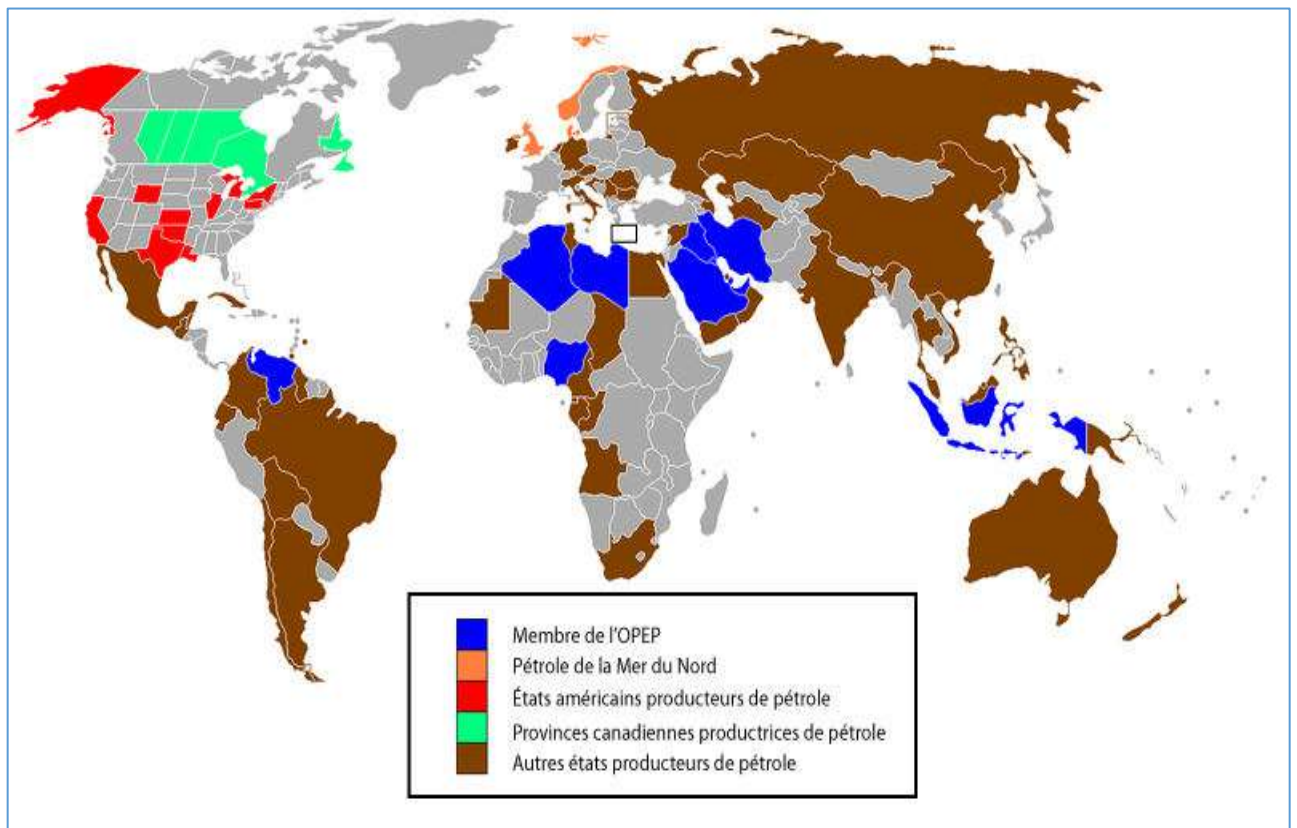
### 1.1 Introduction

Le pétrole brute léger est considéré comme la première source d'énergie dans le monde et joue un rôle clé dans l'économie des nombreux pays [1]. La demande énergétique mondiale est augmentée en fonction de la croissance de la population et de la qualité de vie [2], cette demande est augmentée de 12% environ en cours des 10 dernières années [3]. On s'attend à ce qu'il atteigne 33% en 2035[4]. Des nombreux problèmes surviennent lors des processus de récupération du pétrole, Les asphaltènes sont l'un de ces problèmes[5]. Les asphaltènes sont définis comme étant la fraction lourde et polaire dans l'huile brute ou le bitume qui est insoluble dans les n-alcane (par exemple le n-heptane C7) et soluble dans le toluène[6]. Les chercheurs n'ont pas pu définir la structure chimique correcte des asphaltènes, mais des nombreux modèles pour l'architecture moléculaire des asphaltènes ont récemment été proposés, comme les structures de types Island, archipelago, continental et rosary[4]. Tous ces modèles ont convenu que les asphaltènes contiennent un certain nombre de cycles aromatiques liés par des chaînes aliphatiques. En plus de la présence des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, l'azote et certains métaux comme le fer, le nickel et le vanadium[4][7].

Les asphaltènes ont un comportement chimique inconnu en raison de cette complexité dans la structure chimique. Les asphaltènes peuvent être précipités à plusieurs niveaux; région proche du puits de forage, tête de puits, séparateurs, tubes et soupapes de sécurité[5]. Cette précipitation ne se produit pas seulement dans le pétrole brute lourd qui contient des grandes quantités d'asphaltènes, mais se produit aussi dans le pétrole léger qui contient quelques quantités de cette matière. Par exemple, le pétrole léger produit à partir de champ de Hassi Messaoud, la principale source

d'huile en Algérie à une faible teneur en asphaltènes. Néanmoins, le dépôt des asphaltènes est significativement enregistré et observé pendant la production de pétrole.[7]. L'Algérie produit un pétrole brut (le Mélange Saharien) de très bonne qualité, avec une très basse teneur en soufre et ayant une faible densité[8]. Son raffinage permet d'extraire, avec des rendements appréciables des produits légers, comme l'essence et le gasoil, bien valorisés sur le marché international.

La capacité de production de pétrole brut du pays est d'environ 1,4 mb/j. Producteur moyen au sein de l'OPEP, notre pays se place au 10ème rang devant le Qatar et l'Equateur. L'Algérie produit depuis janvier 2009 environ 1,2 mb/j, en conformité avec le quota qui lui a été alloué par la Conférence des ministres, lors de sa réunion du 17 décembre 2008 à Oran[9].



**Figure 1.1** Régions productrices de pétrole dans le monde. En 2009[10]

Malgré l'importance du pétrole brut algérien sur le marché mondial, le nombre des publications scientifiques sur le sujet des asphaltènes est très limité[11]. Asma Larbi et al [12] ont étudié les paramètres structurels et l'agrégation pour deux types d'asphaltènes algériens extraits à partir de puits pétrolier et du réservoir de stockage. Ils ont signalé que la polarité des asphaltènes extraites du réservoir de stockage est supérieure à celle extraite du puits pétrolier, En plus de ça, il était trouvé que la solubilité dans les solvants polaires est plus élevée dans les asphaltènes des réservoirs de stockage qui ont une faible aromaticité et une grande polarité[12]. L'analyse élémentaire, le LDI-TOF, la spectroscopie par RMN-H et le FTIR ont été utilisés pour caractériser trois asphaltènes algériens recueillis à différents niveaux à savoir du puits de pétrole, du dépôt après stockage de pétrole et du résidu sous vide. Les résultats obtenus ont révélé une différence significative dans la structure chimique pour les trois échantillons spécialement dans le nombre des aromatiques, le facteur d'aromaticité et le contenu des hétéroatomes. Cette étude a confirmé que la structure chimique et la composition ont été modifiées au cours d'extraction et du traitement, à titre d'exemple, l'échantillon extrait à partir des dépôts de stockage est plus aliphatique que les deux autres, alors que le plus aromatique a été enregistré au niveau de raffinage[5]. Y. Bouhadda et al ont étudié les paramètres structurels des asphaltènes de Hassi Messaoud qui ont été extraits du dépôt en utilisant la combinaison de la spectroscopie Raman et de la diffraction des rayons X. Le spectre Raman montre la présence de trois pics indiquant aussi que les diamètres des feuilles aromatiques étaient de 13,61, 17,83 et 11,85 Å<sup>0</sup>, alors que le rayon X donne les mêmes pics à 17,5 Å<sup>0</sup>[13]. Il est à noter qu'il existe plus d'informations sur l'aromaticité, la polarité et la stabilité des asphaltènes de Hassi Messaoud dans les références[14][15][16][17]. Le problème des asphaltènes est fortement soustrait dans les champs pétroliers algériens, des nombreux puits ont été totalement fermés en raison de la déposition de ces

asphaltenes[11].Par conséquent, les coûts opérationnels seront considérablement augmentés et les taux de production seront négativement influencé[18] Ces problèmes, nécessité d'augmenter la qualité et le taux de production de pétrole brute, ainsi les recherches visant à éliminer les asphaltenes à partir de pétrole et du bitume. Plusieurs techniques sont actuellement utilisées pour éliminer les asphaltenes après leurs dépositions. Ces méthodes impliquent les techniques de modification du régime de production, traitement chimique, méthodes mécaniques, thermique et méthodes biologiques, Ces techniques de traitement sont plus cher et peuvent causer des problèmes environnementaux[19]. De nombreux recherches intensives sont menées pour trouver une technologie alternative pour la stabilisation ou l'élimination des asphaltenes qui sont rentables sur le plan économique et environnemental.La perméabilité dans le champ pétrolier Hassi Messaoud est très faible,[20] les nanoparticules sont des bon candidats pour stabiliser et éliminer les asphaltenes en raison de leurs tailles, ils se transforment facilement dans le milieu poreux[6][21]. En outre, les nanoparticules offrent une approche écologique et rentable pour la récupération et la valorisation du pétrole léger, car elles peuvent être préparées in situ, dans le réservoir pétrolier. Dans ce travail, six échantillons d'asphaltènes ont été extraits à différents endroits du champ pétrolifère de Hassi Messaoud. Les dernières études ont confirmés que le problème des dépôts d'asphaltènes se généralisait dans tout le champ pétrolier de Hassi Messaoud et ne pas seulement dans les zones 1 (1A, 1B, 1C) et 23 situées dans la partie ouest du champ[22].Tous les recherches concernant les asphaltenes de l'Algérie traitent ces asphaltenes comme un matériau totalement soluble dans le toluène, mais en réalité, les asphaltenes algériens sont partiellement solubles dans ce solvant. Dans cette étude, nous avons constaté que les asphaltenes extraits sont partiellement dissous dans le toluène (asphaltenes solubles) et environ 50% sont des parties insolubles dans le toluène (asphaltenes insolubles). L'Infrarouge de

Transformée de Fourier (FTIR) et analyses élémentaires ont été réalisées pour caractériser ces six échantillons, dont l'un de ces échantillons a été dissous dans du toluène. Les trois parties (originale, soluble et insoluble) ont été caractérisées par des techniques d'analyse élémentaire, FTIR, XRD et TGA. Des nanoparticules d'oxyde de fer ont été préparées dans notre laboratoire pour étudier l'adsorption de nos asphaltènes sur les nanoparticules afin de stabiliser ces asphaltènes et d'utiliser des nanoparticules comme inhibiteur du dépôt d'asphaltènes lors de la récupération du pétrole.

## 1.2 Objectifs

L'objectif principal de cette étude est l'extraction et caractérisation des asphaltènes de l'Algérie aussi son adsorption sur d'oxyde de fer nanoparticules synthétisés, pour atteindre ces objectifs, on va procéder comme suit :

- 1- Extraction d'asphaltènes à partir de différents zones (six zones) de champ pétrolier Hassi Messaoud en utilisant la méthode d'extraction Américaine ASTM (American Society of Testing and Materials) avec un rapport huile/solvant (O/S) de 1:40 (g/ml).
- 2- Caractérisation des six échantillons en utilisant l'analyse élémentaire et l'Infrarouge (FTIR)
- 3- L'analyse élémentaire, l'Infrarouge de Transformée de Fourier (FTIR), l'Analyse Thermogravimétrique (TGA), la diffraction des rayons X (XRD) ont été utilisées pour la caractérisation des trois parties d'asphaltènes Algériens, ces sont les échantillons original d'asphaltènes extraits à partir des puits pétroliers, sous l'abréviation (AS)OR alors que le deuxième et troisième parties sont les asphaltènes solubles et insolubles dans le toluène, sous les abréviations (AS)S et (AS)NS respectivement.
- 4- Préparation des nanoparticules oxyde de fer magnétique ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

- 5- Caractérisation des nanoparticules préparées en utilisant différentes techniques de caractérisations, à savoir : XRD, Brunauer-Emmett-Teller (BET) et Microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM).
- 6- Préparation de modèle de solution pour les expériences d'adsorption.
- 7- Traçage de courbe d'étalonnage (concentration des asphaltènes dans le toluène en fonction de l'absorbent) en utilisant l'UV-visible.
- 8- Etude de la Cinétique d'adsorption des asphaltènes sur les nanoparticules magnétique d'oxyde de fer.
- 9- étude d'adsorption isotherme des asphaltènes sur les nanoparticules magnétique d'oxyde de fer.
- 10- Etude de la stabilité des asphaltènes en présence des nanoparticules.
- 11- Etudes d'agrégation d'asphaltènes en utilisant la diffusion dynamique de la lumière (dynamic light scattering (DLS)).

### **1.3 Organisation de la thèse**

Cette thèse se compose de cinq chapitres avec deux annexes. Les résultats obtenus nous permis de réaliser deux articles, dont l'un a déjà été publié et l'autre est en train d'être publié dans des revues internationales. La première auteur, Abbas Hadj Abbas, a effectué la plupart des travaux expérimentaux et l'analyse des données, et a participé en interprétant les résultats et la partie essentielle de l'écriture. Hacini Messaoud est le directeur Algérien de thèse, alors que Nashaat Nassar est le promoteur principal étranger et l'auteur correspondant. Abdallah Manasrah a contribué avec en utilisant des expériences FTIR, TGA, UV et a contribué à l'interprétation des résultats. Lante Carbognani contribué à l'interprétation des résultats de FTIR et XRD.

Gerardo Vitale impliqué dans la préparation de nanoparticules et analyse XRD. Khalid Omar a contribué avec en utilisant l'analyse élémentaire. Mohamed Khodja et Ben Amara Chahrazed ont contribué à l'extraction des asphaltènes à partir le pétrole brute. Amjad Al-Qanni a contribué à la modélisation de l'adsorption isotherme des asphaltènes.

Comme il est schématisé sur la figure 1.2. **Le premier chapitre** a été dédié au contexte, les principaux objectifs et l'organisation de la thèse. **Le Chapitre 2** présente une revue de la littérature sur le pétrole brut, les caractéristiques et propriétés des asphaltènes, la nanotechnologie, les nanoparticules et l'adsorption des asphaltènes sur les nanoparticules. **Le Chapitre 03** est consacré à la présentation géologique du champ Hassi Messaoud et les problèmes d'exploitations des hydrocarbures rencontrés dans ce champ. Par contre la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer en utilisant la méthode hydrothermale suivie des caractérisations complètes des nanoparticules préparées est faite objectifs du chapitre 4. Dans ce chapitre, l'effet des nanoparticules dans la stabilisation des asphaltènes et la surface des nanoparticules sur l'adsorption des asphaltènes sont également étudiés. L'isotherme d'adsorption est décrite à l'aide du modèle SLE (solid-liquide-quilibrium). **Le chapitre 05** représente une description des résultats et de leurs interprétations. Finalement cette thèse est clôturée par une conclusion, des recommandations et des perspectives.

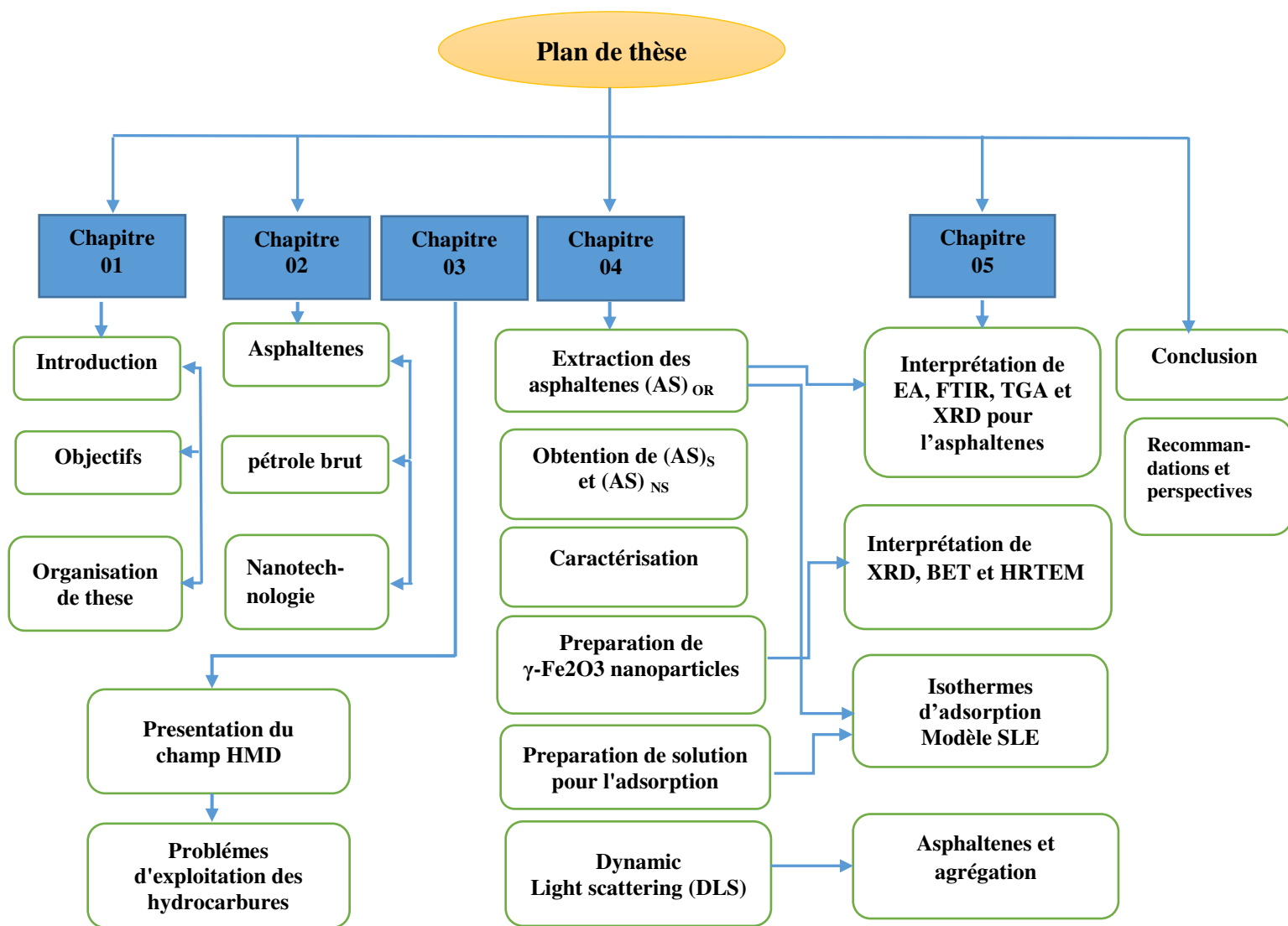


Figure 1.2 représentation schématique de la conception de la thèse.

## **Chapitre 02 : Les asphaltènes et la nanotechnologie.**

### **2.1. Introduction :**

Ce chapitre présente une revue de la littérature sur le pétrole brut, les caractéristiques et propriétés des asphaltènes, nanotechnologie, nanoparticules, l'adsorption des asphaltènes sur les nanoparticules, L'effet de température sur l'adsorption des asphaltènes et nanoparticules d'oxyde de fer sur les asphaltènes.

### **2.2. Le pétrole brut**

#### **2.2.1 Chimie générale de pétrole brut**

Le pétrole brut est un mélange complexe composé d'hydrocarbures naturels, ainsi que des composés organiques du soufre, de l'azote et de l'oxygène, en plus des traces de constituants métalliques, tels que le vanadium, le nickel et le fer. L'origine du pétrole brut peut avoir un effet significatif sur sa composition. En conséquence, les brutes varient largement selon la volatilité, la densité, la viscosité et la couleur. Le pétrole brut peut également contenir des gaz inorganiques dissous tels que l'azote, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène, dans des conditions de haute pression et température. L'eau est un autre élément important du pétrole brut produit. Comme l'eau a une miscibilité limitée avec les hydrocarbures, la plupart de l'eau se retrouve habituellement sous forme de gouttelettes émulsionnées ou en phase aqueuse libre. L'eau libre est généralement séparée dans les installations de tête de puits, tandis que l'eau émulsionnée est éliminée dans les opérations de pré-raffinage [23][24]. Les composants des hydrocarbures dans le pétrole brut commencent par le méthane ( $\text{CH}_4$ ), le plus simple des tous les hydrocarbures. Le méthane est le composant le plus courant dans le pétrole à haute pression et température. Puisque

le méthane contient un atome de carbone, il est souvent appelé C1. De même, le terme C2 est utilisé pour l'éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), le C3 pour le propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), etc. En général, les composants hydrocarbonés dans un pétrole brut peuvent s'étendre jusqu'à C200. Les hydrocarbures avec sept atomes de carbone et plus sont habituellement appelés fraction C7 +.

La fraction C7 + est plus complexe que les fractions plus légères en raison du plus grand nombre des combinaisons d'isomères disponibles pour les hydrocarbures avec un nombre croissant de carbone ainsi que la présence d'hétéroatomes. Un composant C7 + particulier peut appartenir à l'une des classes de composants suivantes : paraffines, naphènes, aromatiques, résines et asphaltènes.

*Les paraffines* sont des alcanes à chaîne linéaire ou des hydrocarbures saturés, dont les atomes de carbone sont reliés par des liaisons simples. Ils peuvent être non ramifiés (normal ou paraffines) ou ramifiés (iso- ou i-paraffines).

*Les naphènes*, également appelés cyclo-alcanes, sont similaires aux paraffines avec une ou plusieurs structures cycliques. Les atomes de carbone dans les structures cycliques sont reliés par des liaisons simples.

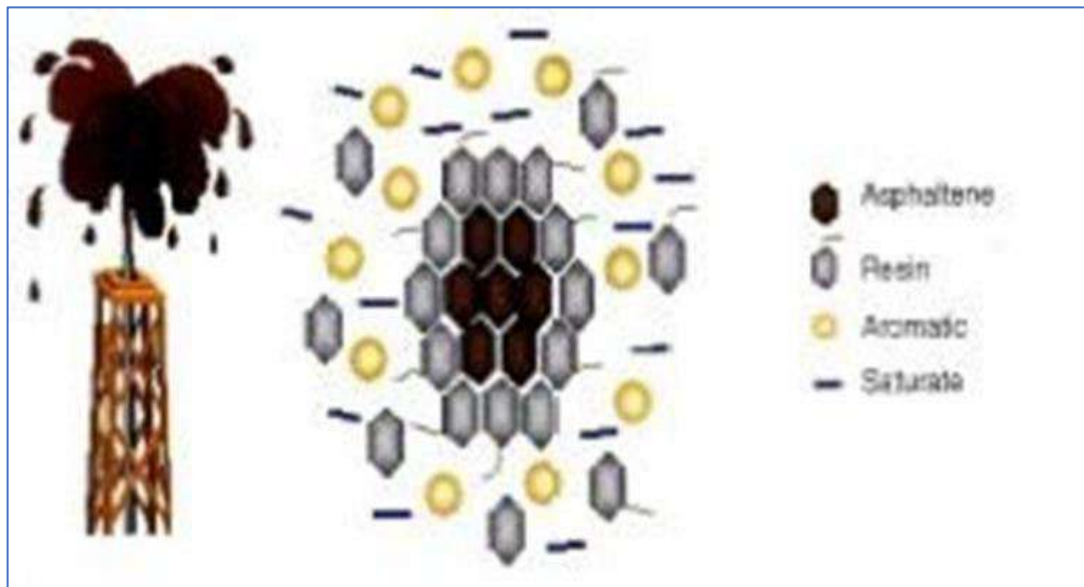
*Les aromatiques* sont des composantes a contenant une ou plusieurs structures cycliques ayant des doubles liaisons. Le benzène est le composant aromatique le plus simple. Les aromatiques peuvent être liées avec des anneaux de naphène substitués et / ou des chaînes latérales de paraffine.

*Les résines* sont des composants très aromatiques et leur structure n'est pas bien définie. Principalement, ce sont des molécules polaires polynucléaires consistant en cycles aromatiques condensés, des chaînes latérales aliphatiques et contenant quelques hétéroatomes .Les résines

sont des substances solubles dans des solvants tels que le pentane ou l'heptane mais insolubles dans le propane [25]

Les asphaltènes sont similaires aux raisins, mais sont plus grands, plus denses, plus polaires et aromatiques, et ont une teneur élevée en hétéroatome (S, N, O, Ni et V).[23][22][26]

L'état des asphaltènes dans un fluide pétrolier continue d'être un sujet de débat. Cela est dû principalement à la nature complexe des asphaltènes qui sont définis comme des composés de classe de solubilité plutôt que d'un composant pur. Les asphaltènes sont des systèmes colloïdaux dont la phase de dispersion est composée d'asphaltènes et de résines. Cette composition a été longtemps retenu depuis la proposition originale de Nellensteyn et al [27], Pfeiffer et al.[28] Selon ce point de vue, les particules d'asphaltènes sont stabilisées par des résines adsorbées sur leur surface [29]



**Figure 2.1:** Modèle colloïdal de pétrole (adapté de Pfeiffer et Saal)[11][27]

### **2.2.2. L'origine organique du pétrole :**

Le pétrole a pour origine la substance des êtres humains, animaux ou végétaux, vivants à la surface du globe et particulièrement en milieu aquatique. La matière organique ainsi produite se dépose au fond des mers et des lacs et est incorporée aux sédiments. L'explication de l'origine du pétrole par l'évolution géologique de la matière organique a été formulée dès le XIXe siècle; mais elle était alors fortement concurrencée par des théories impliquant des mécanismes inorganiques, par exemple l'action de l'eau sur des carbures métalliques. De plus, des traces d'origine organique des pétroles bruts peuvent être décelées. On y trouve des corps optiquement actifs, qui ne peuvent pratiquement pas être synthétisés que par les êtres vivants, tels: les porphyrines, les isoprénoides, des stéroïdes et des triterpenoides qui sont des composés caractéristiques de la matière vivante [25].

### **2.2.3. Classification des bruts pétroliers**

Les huiles brutes sont généralement classées en fonction de la viscosité (définition UNITAR) ou de la densité (définition de l'API), comme il est mentionné dans le tableau 2.1. L'huile légère ou le «pétrole brut conventionnel» est souvent produit par un processus de récupération primaire ou secondaire sans ajout de chaleur, produits chimiques ou solvants. Ces huiles ont une viscosité et une densité relativement faibles. Le pétrole brut qui est nettement plus visqueux et dont la gravité API est inférieure (densité supérieure) est appelé «huile lourde». Ces huiles sont généralement produites par des techniques de récupération améliorées et nécessitent une stimulation thermique ou une addition des produits chimiques. Le bitume ou le "pétrole brut extra-lourd" sont des matériaux presque solides qui ne circulent pas librement dans des conditions ambiantes. Ils sont extrêmement visqueux et sont généralement extraits des sables bitumineux ou par des techniques améliorées de récupération du pétrole. Dans l'ensemble, la teneur en hydrocarbure (par opposition

à l'hétéroatome) de l'huile brute peut atteindre 97% en poids dans le cas de l'huile légère ou aussi faible que 50% en poids dans l'huile brute lourde et le bitume.

**Tableau 2.1:** Classification des huiles brutes[23].

Type de pétrole brut	Viscosité (mPa.s)	Densité (kg / m <sup>3</sup> )	API
<b>Pétrole léger</b>	< 100	< 934	> 20
<b>Pétrole lourd</b>	100 à 100,000	934-1000	10 à 20
<b>Bitume</b>	> 100,000	>1000	< 10

#### 2.2.4. Caractérisation de pétrole brut

La caractérisation du pétrole brut ou de la fraction plus en pseudo-composants peut être basée sur la composition chimique, la densité, la viscosité, le rapport atomique H/C, la répartition du carbone, la teneur en hétéroatome et la classe de solubilité [30]. Il n'existe pas une technique universelle de caractérisation applicable à tous les types des huiles ou des liquides de réservoir. En général, la technique de caractérisation dépend du type huile / fluide et de l'information de propriété requise pour les pseudo-composants. Les techniques communes de caractérisation adaptées à la modélisation du comportement de la phase des asphaltènes sont décrites ci-dessous

##### 2.2.4.1. Caractérisation par distillation (Fractionnement)

Les huiles légères peuvent être séparées à l'aide de la distillation, en se basant principalement sur les différences de pression de vapeur ou de point d'ébullition des constitutions. La pression de vapeur est inversement proportionnelle au point d'ébullition. La pression de vapeur diminue également en augmentant le poids moléculaire, l'aromaticité et la polarité. La distillation peut être effectuée à des pressions atmosphériques ou sous vide selon le type d'huile brute. Par exemple, la

distillation est effectuée à des pressions plus faibles pour des huiles plus lourdes pour vaporiser les composants à haut poids moléculaire. En conséquence, plusieurs fractions distillées sont séparées de l'huile, chaque fraction représentant une plage de point d'ébullition. Les propriétés de chaque fraction sont alors mesurées. Dans certains cas, le point d'ébullition moyen de chaque fraction de distillat est comparé au n-alcane ayant un point d'ébullition similaire. Par conséquent, les propriétés de chaque fraction sont attribuées en fonction des propriétés du n-alcane. La plus grande fraction d'huile ne peut pas être distillée car elle se décompose en dessous de son point d'ébullition.[31][32] En cours de l'opération de distillation Les huiles brutes bouillent sur une gamme des températures d'environ 20 à plus de 344 °C, au-delà duquel se produit la décomposition thermique (craquage). Les composés dont le point d'ébullition est supérieur à environ 350 ° C sont appelés résidu et sont retirés du fond de la colonne de distillation atmosphérique et envoyés à la colonne de distillation sous vide. La distillation sous vide est généralement adaptée pour obtenir des distillats à haut point d'ébullition du résidu à des températures plus basses et à une pression réduite sans risque de décomposition. La pression minimale obtenue pour la distillation sous vide est d'environ 3,5 à 7 kPa. La température la plus élevée qui peut être mesurée à cette pression pour la plupart des huiles brutes se situe entre 496 et 526 ° C lorsqu'elle est corrigée à la pression atmosphérique. La distillation sous vide est également appliquée aux huiles lourdes.[33]

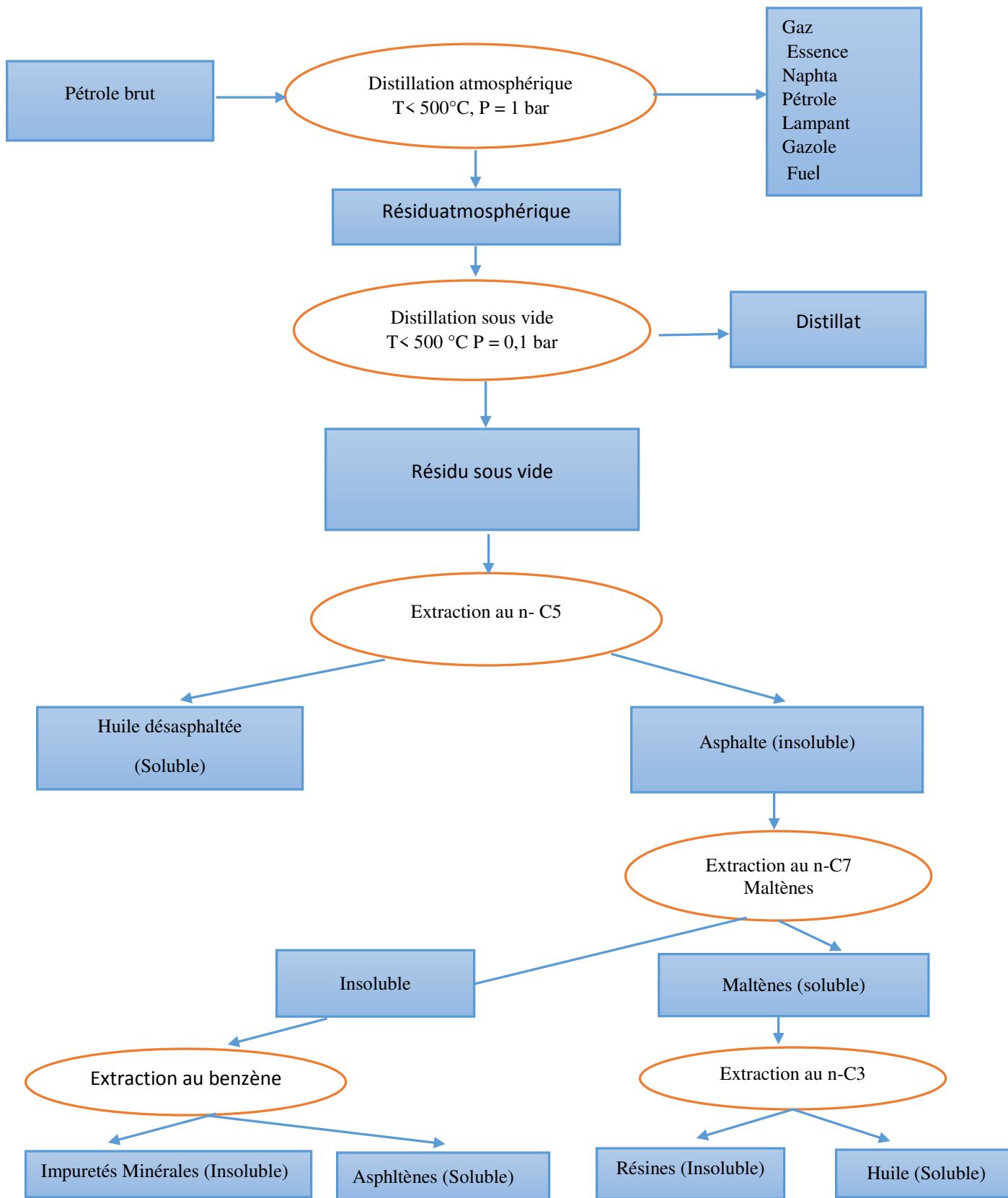
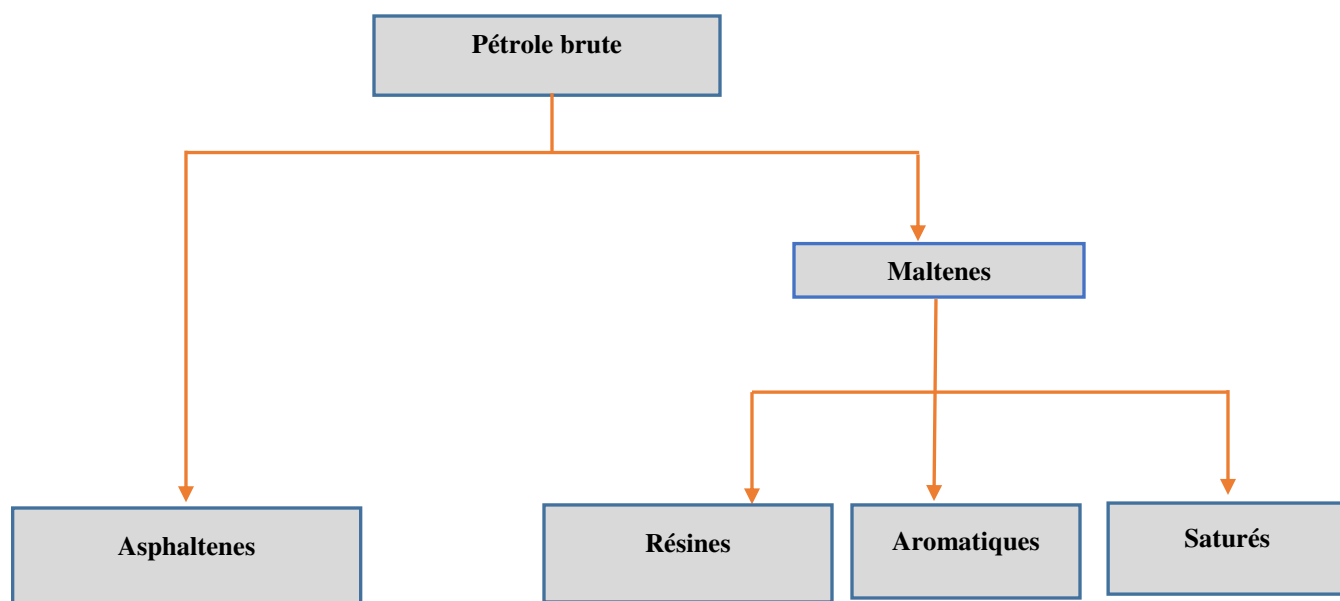


Figure 2.2. Fractionnement par distillation [23]

### 2.2.4.2 Caractérisation par SARA (Fractionnement)

Le fractionnement de SARA implique une séparation préalable des asphaltènes du pétrole brut par addition d'un excès d'hydrocarbure liquide (solvant : volume d'huile 40:1), tel que le n-pentane ou le n-heptane (ASTM D4124). Les fractions saturées, aromatiques et résines sont ensuite extraites de l'huile désalphaltée en utilisant une chromatographie liquide (ASTM D2007)[34]. La saturation est non polaire et se compose des paraffines et de naphènes. Les aromatiques, les résines et les asphaltènes semblent former un continuum d'espèces aromatiques polynucléaires de masse molaire croissante, de polarité et de teneur en hétéroatome.[35][36] Cette méthodologie est basée sur l'affinité des composants pétroliers aux solvants. La méthode (SARA) ASTM D2007 est résumée sur la figure 2.3.



**Figure 2.3.** Fractionnement SARA.[25]

**Tableau 2.2** Caractérisation des quelques brut mondial par la méthode SARA

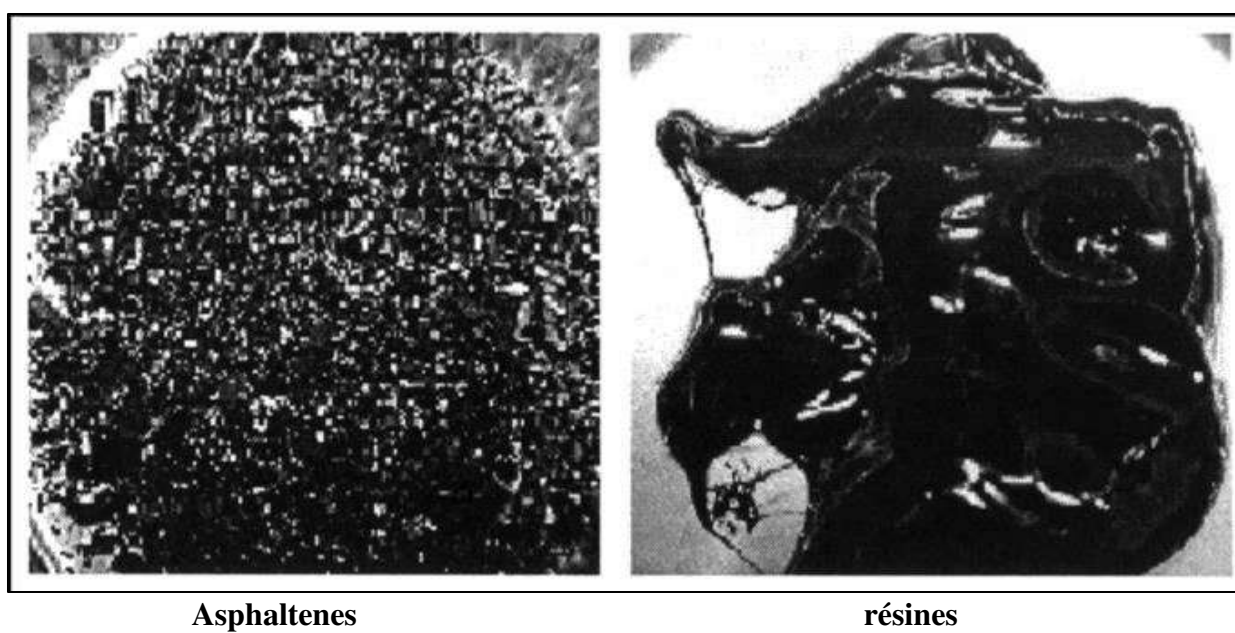
	Athabasca	Venezuela	Russie	Indonésie	Algérie
Saturatés (%)	16.3	20.5	25	23.2	48.2
Aromatiques(%)	39.8	38	31.1	33.9	26.56
Résines (%)	28.5	19.6	37.1	38.2	24.47
Asphaltènes (%)	14.7	21.8	6.8	4.7	0.7

## 2.3. Asphaltènes

### 2.3.1. Définition

Les asphaltènes, qui sont des constituants à poids moléculaire élevé de l'huile lourde, sont des composés très complexes et non chimiquement identifiables [6]. Ils sont définis comme la fraction de pétrole brut, de bitume, d'huile lourde ou de résidu qui est insoluble dans la paraffine de faible poids moléculaire, comme le n-pentane ou n-heptane, tout en étant soluble dans des hydrocarbures aromatiques légers, tels que le toluène, la pyridine ou le benzène.[6][37][38]Le précipité obtenu en ajoutant du n-pentane à l'huile s'appelle "Asphaltènes-pentane (C5) ", alors que le précipité obtenu en ajoutant du n-heptane s'appelle "asphaltènes-heptane (C7)". Lorsqu'il n'y a pas de précipité, l'huile est considérée comme «sans asphaltènes». Dans la littérature, plusieurs procédures d'essai standard sont disponibles pour l'extraction des asphaltènes, tel que la norme American ASTM D6560[39], ASTM D3279[40], ASTM D4124[41]C'est la fraction insoluble dans le n-Heptane et soluble dans le toluène qui sont tenues compte dans la norme française AFNOR T 60-150: (équivalente à la norme britannique IP 143-57 et à la norme allemande DIN 51-595). Ce sont les constituants insolubles dans le n-heptane à sa température

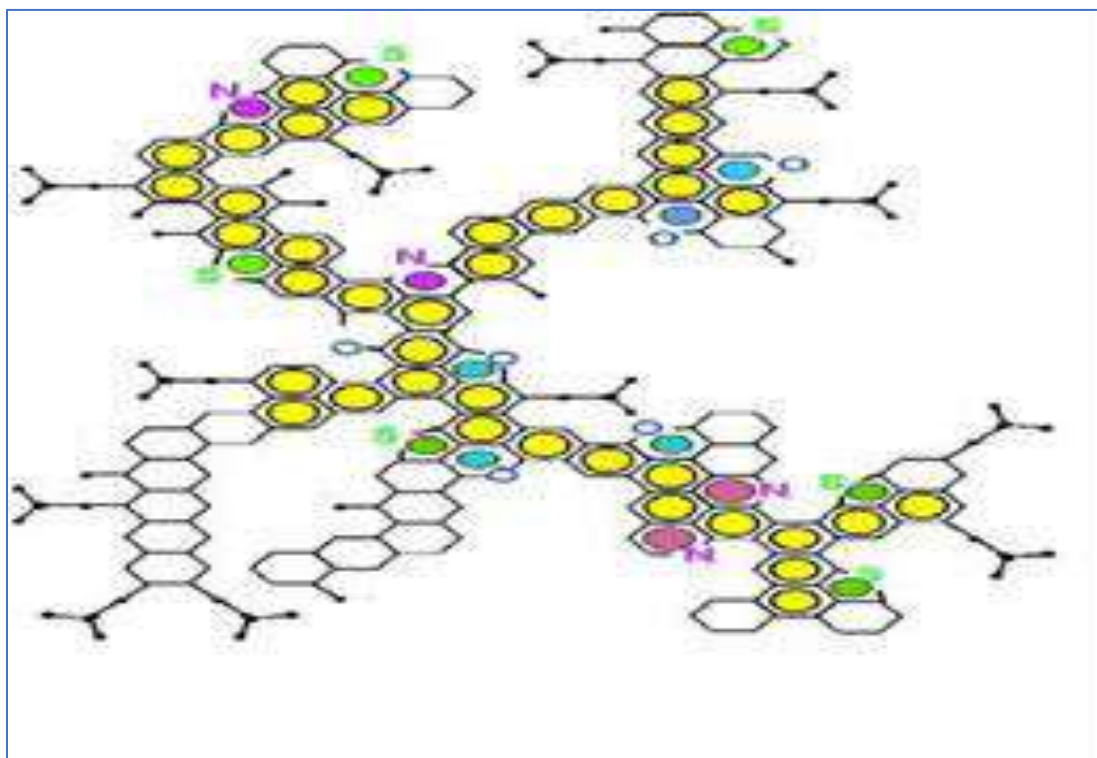
d'ébullition, mais solubles dans le toluène chaud. Des variantes de ces procédures standard ont également été utilisées. La quantité d'asphaltenes extraite à partir de la norme américaine est supérieure à celle issue de l'application de la norme française du fait que selon cette dernière, une partie des résines est classée dans la fraction asphalténique de la norme américaine.[25] La partie du pétrole brut après l'élimination des asphaltenes est appelée «huile dés-asphaltée» ou maltenes.[42][43]



**Figure 2.4** Vue réelle des Asphaltenes et des résines séparés du pétrole brut.

### 2.3.2. Composition chimique des asphaltenes

Les asphaltenes sont essentiellement constitués des molécules de Carbone et d'Hydrogène. D'ailleurs, ils contiennent également des hétéroatomes tels que le Soufre, l'Azote(N), et l'Oxygène avec des quantités significatives, tandis que les métaux, comme, le Nickel, le Vanadium et le fer [44]sont également présents en petite quantité et avec des proportions variables.[45]



**Figure 2.5** Composition chimique des asphaltènes.

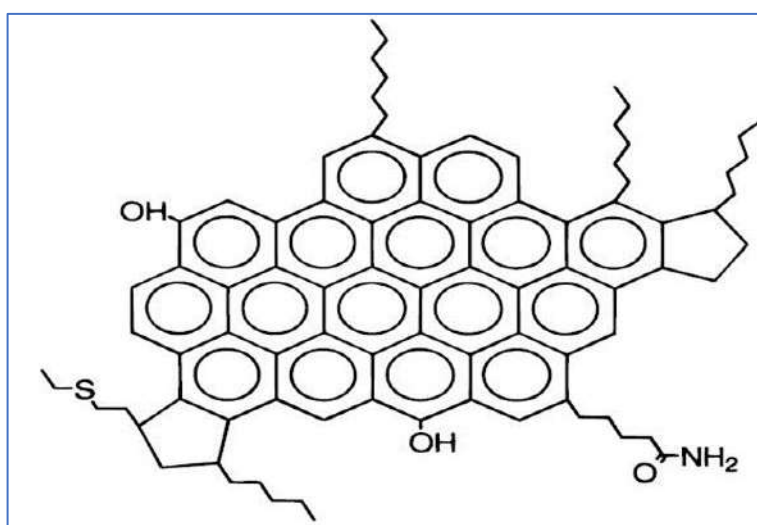
Tableau 2.3 regroupe les données de la composition élémentaire des asphaltènes extraites des diverses huiles brutes dans le monde. Habituellement, les rapports atomiques hydrogène/ carbone (H/C) des asphaltènes révélés varie de 0.97 jusqu'à 1.16. Ce rapport est un indicateur d'aromaticité. Le rapport le plus élevé de (H / C) a été enregistré dans les asphaltènes du Canada, ce qui signifie que cet échantillon a une aromaticité plus faible. Les asphaltènes de l'Algérie sont pauvre en soufre (entre 0.4 et 2.1), ces valeurs justifient que le brut Algerien est léger à cause que du taux de soufre qui affecte la densité de l'huile [10].

**Tableau 2.3** Comparaison de l'analyse élémentaire entre les asphaltènes algériens et certains asphaltènes d'origines différentes.

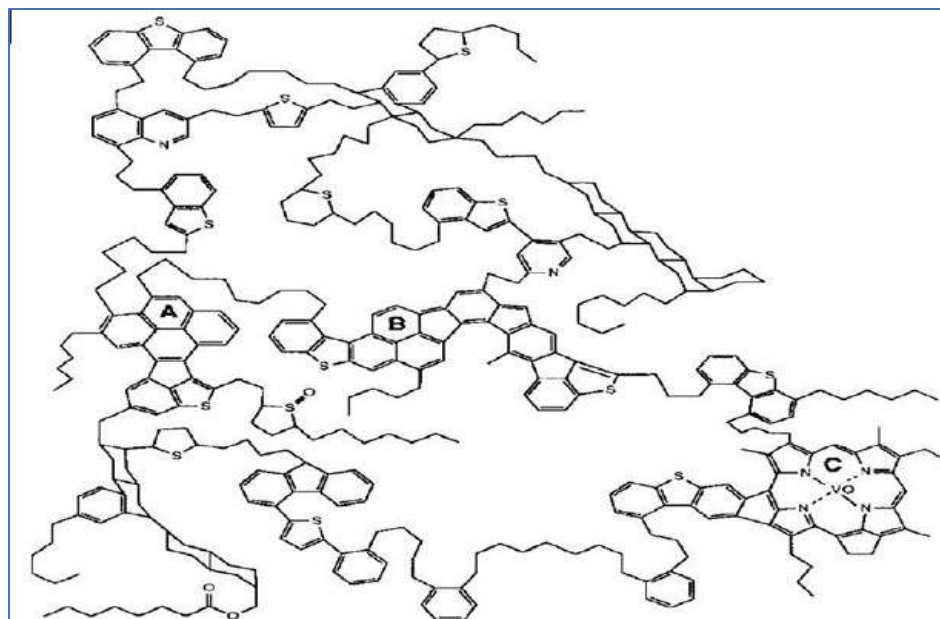
Origine	Composition élémentaire					
	C	H	N	S	O	H/C
l'Algérie référence [5]	87.4	7.1	1.5	2.1	1.9	0.97
l'Algérie référence [11]	84.3	7.5	0.7	0.4	7.1	1.07
Canada référence [10]	78.4	7.6	1.4	8.0	4.6	1.16
Iran référence [10]	84.2	7.0	1.6	5.8	1.4	1.00
Irak référence [10]	80.7	7.1	0.9	9.8	1.5	1.06
Koweït référence [10]	82.0	7.3	1.0	7.8	1.9	1.07

### 2.3.3. Structure moléculaire des asphaltènes

Il existe un débat considérable sur la structure moléculaire des asphaltènes, en particulier sur la taille des groupes aromatiques et leur lien avec d'autres groupes structuraux. Deux points de vue différents de la structure des asphaltènes sont discutés dans la littérature : la structure condensée (island) et la structure dispersée (archipelago), comme le montre les figures 2.5 et 2.6, respectivement.



**Figure 2.5...** Structure moléculaire hypothétique des asphaltènes condensées [46].



**Figure 2.6** Structure moléculaire hypothétique de l'asphaltenes dispersé[47].

La structure condensée représente une molécule typique d'asphaltenes en tant que groupe aromatique contenant un grand nombre des cycles fondus (généralement composés de plus de sept cycles) avec des groupes aliphatiques vers la périphérie. Une interprétation de structure condensée est supportée par des données obtenues à partir la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire au proton ( $^1\text{H}$ ), la diffraction des rayons X et de polarisation de fluorescence.[48][49]La structure dispersée représente la molécule typique des asphaltènes comme une collection des petits groupes aromatiques liés par des ponts aliphatiques.L'interprétation de la structure dispersée est basée sur des données provenant de la pyrolyse, de l'oxydation, de la dégradation thermique et des techniques de diffusion de neutrons à petit angle.[50][51]Plus récemment, les données de spectrométrie de masse à haute résolution indiquent que les deux structures peuvent déjà exister dans l'huile[52]

#### **2.3.4. La masse molaire des asphaltènes**

La masse molaire des asphaltènes était une question controversée depuis de nombreuses années. Les deux principales raisons de la controverse sont : la nature polydispersée des asphaltènes et le comportement d'association des asphaltènes même à de faibles concentrations. En conséquence, l'application de toute technique expérimentale pour mesurer la masse molaire est incertaine. ces dernières années, le développement des techniques avancées de spectrométrie de masse a permis de parvenir à un consensus sur la masse molaire de la molécule d'asphaltènes (ou monomère). Mullins (2010)[53] résume les techniques expérimentales disponibles (classées comme spectrométrie de masse et méthodes de diffusion moléculaire) pour signaler la masse molaire des monomères d'asphaltènes dans la gamme de 400 à 1000 g / mol.

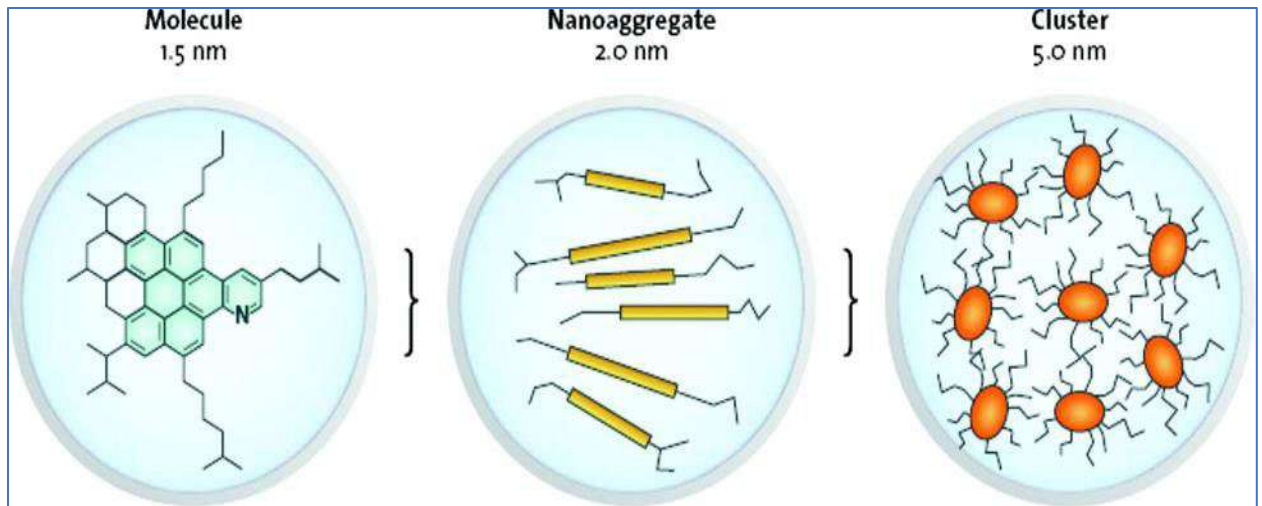
#### **2.3.5 La Densité des asphaltènes**

Les mesures gravimétriques sont habituellement utilisées pour obtenir la densité des asphaltènes. Les densités des asphaltènes solides provenant du pétrole brut ont été rapportées entre 1170 et 1280 kg / m<sup>3</sup> [54]. La densité des asphaltènes avec un rapport plus petit d'H/C (plus aromatique) était plus grande que les asphaltènes avec un rapport plus important de H/C. La densité liquide efficace des asphaltènes dans les mélanges a été mesurée selon une méthode indirecte [55]. Dans cette approche, on a mesuré les densités des solutions des différentes concentrations des asphaltènes dans le toluène. La densité des asphaltènes a été calculée en retour en supposant des volumes de mélange excédentaires zéro. La densité déclarée par cette méthode variait de 1100 à 1200 kg / m<sup>3</sup> pour les asphaltènes provenant de diverses sources.

### 2.3.6. Agrégation des asphaltènes

L'agrégation des asphaltènes dépend fortement de la source des asphaltènes, du milieu de support et de l'environnement physique, mais en règle générale, à des concentrations supérieures à 50 et 100 mg/L (et même à 20-50 mg/L)[56]. L'asphaltènes existe comme une distribution de nano-agrégats [57]. Ces nano agrégats s'auto-assemblent par étapes qui dépend de la concentration[58][59][60][61] du pouvoir du solvant de la matrice huileuse ou du solvant[62][63] de la présence des résines[64], de la pression et de la température.[18][65][66] Ces nano agrégats peuvent encore s'associer en grappes qui sont les précurseurs des flocons qui sont suspendus aux prédécesseurs des précipitations. La taille de ces grappes a été étudiée par plusieurs groupes utilisant des techniques de la diffusion des rayons X ou la diffusion à petits angles des neutrons, qui montrent que leur taille varie entre 3 et 10 nm[63]. Des aperçus plus complets concernant le comportement d'agrégation des asphaltènes ont récemment été publiés par Mullins et al., qui révèlent que les nano-agrégats ont une taille d'environ 2 nm, tandis que les grappes de nano agrégats sont à environ 5 nm[60][61][67][68].

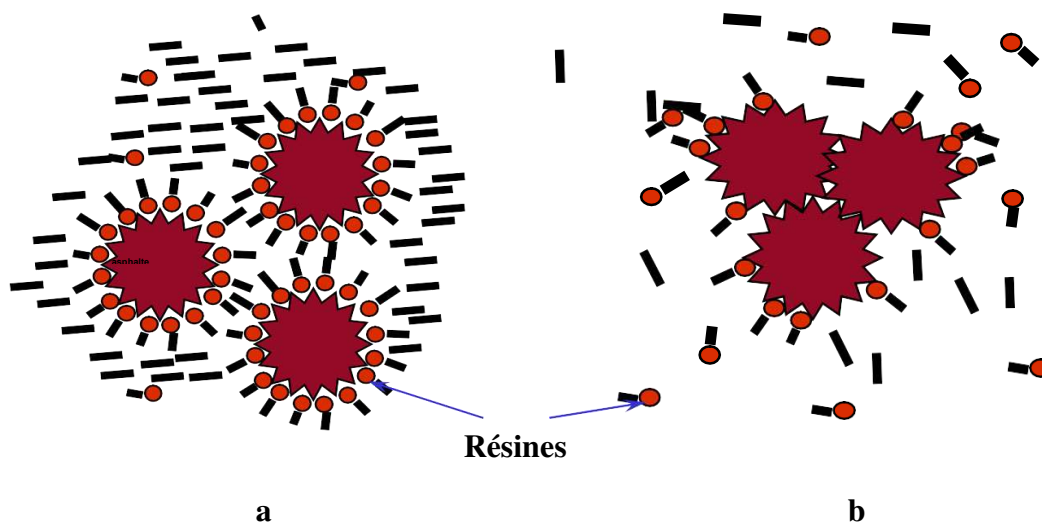
La figure 2.7 montre les étapes de l'agrégation des asphaltènes décrites par le modèle Yen-Mullins [57]. Modèle de Yen-Mullins. Une molécule d'asphaltènes typique avec un noyau poly-aromatique représentée à gauche, peut s'associer en nano agrégats contenant moins de 10 molécules d'asphaltènes, représentées au milieu. Les groupes de nano agrégats (<10) peuvent en outre s'associer à leur tour pour former des groupes.



**Figure 2.7** les étapes de l'agrégation des asphaltènes[60][61][67][68].

### 2.3.6.1. Influence des résines sur la stabilité des asphaltènes

L'étude de la composition du pétrole brut (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) démontre que la stabilité des asphaltènes dans les pétroles bruts est un phénomène lié à tous ces composants [69]. Les résines jouent un rôle important dans la stabilisation des asphaltènes. Ils affectent l'agrégation des asphaltènes, les précipitations et peuvent augmenter la stabilité des asphaltènes [70]. Mikhail et al ont étudié l'effet des résines sur l'agrégation et la stabilité des asphaltènes et ont montré que les résines servent d'inhibiteurs pour l'agrégation des asphaltènes [71]. D'autres études confirment que les résines peu une susceptibilité de revêtir les nano agrégats d'asphaltènes dans la gamme de concentration de (10 à 1000 ppm)[72]. On dit que les résines ont une caractéristique de dispersion d'asphaltènes. En effet les asphaltènes sont incompatibles avec la fraction huileuse (saturés et aromatiques). étant donne que lorsque les résines (aromatiques polaires) compatibles avec la fraction d'huile entourent les asphaltènes.Elles deviennent stables.[73]



**Figure 2.8** a : stabilisation stérique des asphaltènes par les résines ; b : déstabilisation et floculation des asphaltènes.[11]

Les résines en elles-mêmes ne formeront pas des dépôts dommageables et elles sont également solubles dans l'heptane. En général, les résines sont solubles dans les liquides dans lesquels les asphaltènes sont précipités.[11]

### 2.3.6.2. Influence de la nature et la quantité du floculant sur la floculation et la précipitation des asphaltènes

Les procédures de séparation physique des asphaltènes, et le rapport solvant/huile affectent les propriétés chimiques et d'agrégation des asphaltènes. Ancheyta et al ont étudié l'effet du type de solvant sur la quantité et la composition chimique des asphaltènes. Ils ont trouvé que le rapport de 60: 1(ml de solvant/g d'huile) est optimal pour l'extraction des asphaltènes. Cet optimum a été défini après la réalisation des diverses expériences avec différents rapports de S/O (solvant/huile) dans la plage de 5: 1 à 100: 1. De plus, ils ont constaté que le type de solvant a une influence très importante sur la composition des asphaltènes. Ainsi les asphaltènes

aromatique étaient plus efficaces lorsque le n-heptane était utilisé [74]. De plus les alcanes à poids moléculaire plus élevé (C5 et C7) ont été choisis pour l'extraction dans le travail de Carbognani et al. Les résultats montrent les influences de la nature du solvant, le rapport solvant/huile et le lavage au solvant affectent les propriétés des asphaltènes de manière systématique. Il ont aussi constaté que les solvants de poids moléculaire plus élevés, des rapports élevés de solvant /huile et le lavage de solide précipité augmentaient la densité, le MW et la viscosité tout en diminuant les propriétés de solubilité et la première point d'agrégation (onset point).[75]

### **2.3.6.3. Influence du solvant sur la floculation et la précipitation des asphaltènes**

Les solvants ont souvent été utilisés pour diluer les résidus pétroliers ou des échantillons avant le titrage avec les flocculants pour déterminer le seuil de la floculation et l'instabilité des asphaltènes. De nombreux travaux ont été menés sur l'étude de l'effet du solvant sur la floculation des asphaltènes. Ces travaux montrent que la stabilité des asphaltènes dans un mélange brut – solvant – flocculant diffère d'un solvant à un autre. D'autres travaux ont montré que l'association des asphaltènes dépend beaucoup du milieu dans lequel ils se trouvent[11][76].

Des études ont classé les solvants suivant leur pouvoir de solubilité sur les asphaltènes, comme Suit :

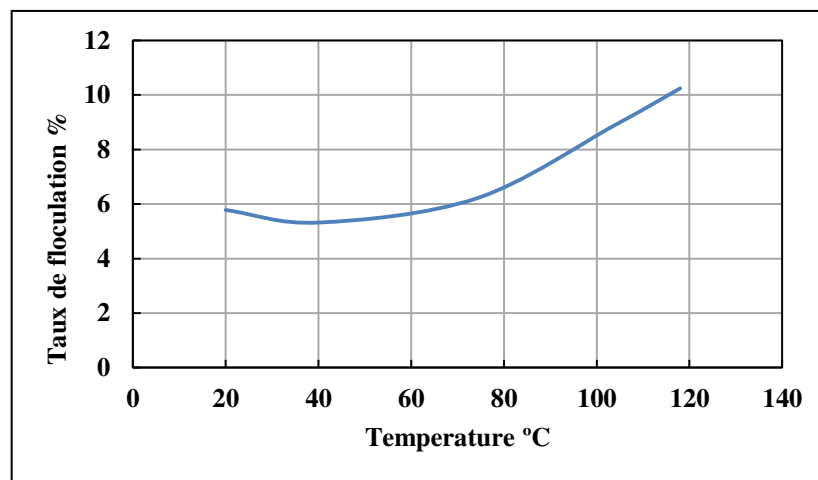
Benzène < Toluène <Orthoxylène<Tétrahydrofuranne< Pyridine[11]

### **2.3.6.4. Influence de la température et de la pression sur la floculation des asphaltènes**

Les asphaltènes sont soit à l'état dissous, soit sous forme de dispersion colloïdale dans l'huile brute. La température a un rôle important dans la dissolution des asphaltènes en phase continue du pétrole brut. Cependant, il existe des opinions différentes sur l'effet de la température sur la solubilité et la précipitation des asphaltènes. Une étude a été effectuée sur l'effet de la

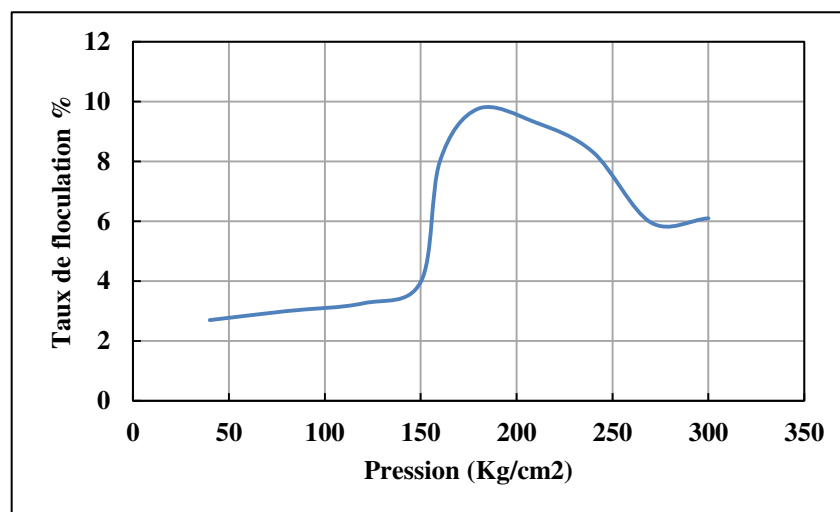
température sur la solubilité des asphaltènes pour six échantillons d'huile brute différents dans la plage de température de 20 à 95 ° C, en utilisant le titrage automatisé de l'apparition de la floculation. Les résultats des tests sont interprétés en fonction des paramètres de Heithaus et en utilisant le paramètre de solubilité de Hildebrand. Les données expérimentales, les paramètres d'Heithaus et le paramètre de solubilité de Hildebrand montrent que la solubilité des asphaltènes augmente avec l'augmentation de la température. De plus la transition de phase possible des asphaltènes a lieu avec l'augmentation de la température [27]. D'autres études ont constaté que l'asphaltènes a commencée à se précipiter quand la pression a diminué en dessous d'une pression supérieure au point de bulle de l'huile brute. La quantité de précipité des asphaltènes atteint son maximum au point de bulle. Au-dessous du point de bulle de l'huile, une certaine réduction de précipitation des asphaltènes a été observée.[45][77]

L'effet de la température sur la floculation des asphaltènes a été étudié dans le centre de recherche et de développement (Sonatrach Boumerdes), en utilisant cinq températures a pression de 180 Kg/cm<sup>2</sup>. Les résultats ont confirmé que le taux de floculation est directement proportionnel avec l'augmentation de température, comme le montre la figure 2.9.



**Figure 2.9** .Effet de la température sur la floculation des asphaltènes (huile de Hassi Messaoud)[45].

D'autre part, des essais de floculation ont été réalisés au centre de recherche et de développement en faisant varier la pression à la température constante du gisement de 118°C. Ces essais montrent un seuil de floculation à environ 180 kg /cm<sup>2</sup>, supérieure à la pression de saturation (PBS = 159 kg /cm<sup>2</sup>) et correspondant à un taux de floculation de 9.76%.[45]



**Figure 2.10** Effet de la pression sur la floculation des asphaltènes (huile de Hassi Messaoud)[45].

## 2.4. Asphaltènes et nanoparticules

### 2.4.1. Définition de nanotechnologie

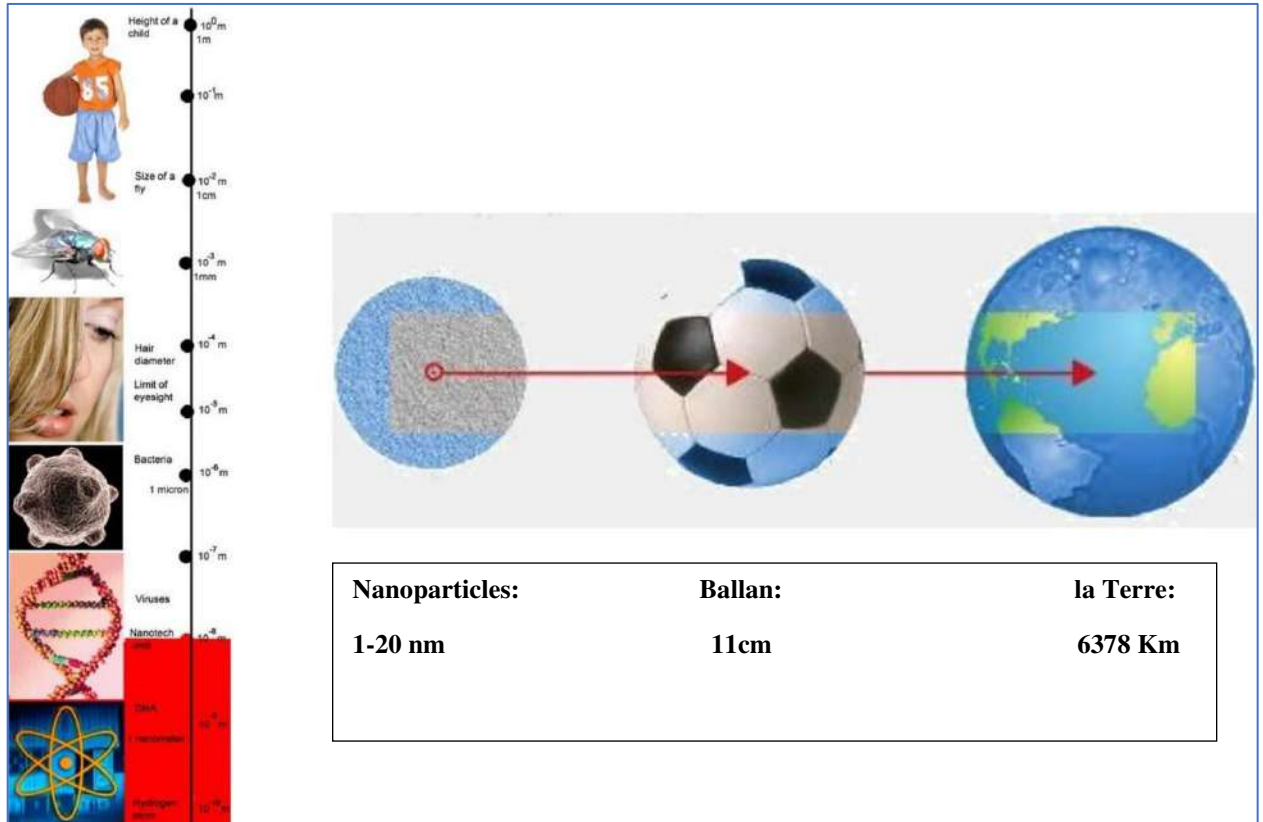
Le terme « nanotechnologie » est un terme générique qui désigne les procédés de fabrication et/ou de manipulation des structures à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire des structures dont au moins une des dimensions se situe entre 1 et 100 nm. L'intérêt de travailler à cette échelle est que les éléments possèdent des propriétés complètement différentes des celles à l'échelle inférieure. En effet, ils sont tellement petits qu'ils disposent d'une surface de contact plus grande par rapport à leur volume (pensez au sucre qui fait plus rapidement quand il est en poudre qu'en carré) et ont

de fait des caractéristiques physico-chimiques différentes. Par exemple, le dioxyde de titane peut devenir transparent sous forme nano et conséquent son usage pour les crèmes solaires. Le cuivre, à l'échelle nanométrique, est trois fois plus résistant que le cuivre classique et peut également devenir transparent. Ces modifications des Caractéristiques physico-chimiques permettent les utiliser dans différents des domaines tels que la santé, l'industrie, l'environnement, l'énergie, etc.[78][79][80]La nanotechnologie a considérablement trouver des applications considérables dans l'industrie pétrolière [81].

#### **2.4.2. Définition des nanoparticules**

Les nanoparticules sont des particules ultra-fines (PUF) dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nanomètres (milliardième de mètre). Leurs propriétés physiques, chimiques, voire biologiques découlent spécifiquement de cette taille nanométrique. L'application de nanoparticules dans les industries du pétrole et du gaz a augmenté ces dernières années en raison des leurs propriétés physiques et chimiques particulières. Nonobstant le grand intérêt pour l'utilisation des nanoparticules comme adsorbants et catalyseurs pour améliorer la valorisation et la récupération du pétrole [82].

Des nombreux types d'adsorbants sont développés avec un impact significatif prouvé sur l'industrie de mise à niveau du pétrole avec des technologies plus écologiques et des approches rentables. Ces adsorbants peuvent être en verre, minéraux argileux, sols, minéraux, minéraux de roche, silice, silice modifiée, alumine, silice-alumine, métaux, oxydes métalliques, diverses formes de carbone et polymères [57]



**Figure 2.11** Échelles comparative[83].

### 2.4.3. Nanoparticules d'oxyde de fer dans le domaine des asphaltènes

L'adsorption, se réfère au partage préférentiel d'un soluté entre le solvant en vrac et la région inter-faciale adjacente à l'adsorbant solide en raison des différences de potentiel chimique [66]. Les oxydes métalliques, tel que les oxydes de fer sont d'un intérêt particulier car ils sont souvent associés aux asphaltènes et peuvent se concentrer suite à la corrosion du pipeline[57][84]ou à partir la corrosion d'autres surfaces de raffinage. L'addition de divers composés de fer aux asphaltènes montre un effet dramatique sur leur polarité résultante [85].Il a été démontré que la thuringite minérale argileuse, un chlorite contenant du fer, adsorbe trois fois plus d'asphaltènes que de chlorite non ferreux (voir Minéraux).[57]De même, il a été démontré que l'hématite avait plus des deux fois la capacité d'adsorption, jusqu'à  $5 \text{ mg/m}^2$ , que les minéraux et les argiles [86].

Une étude plus récente a montré que l'oxyde de fer adsorbait entre 3,5 et 4 mg/m<sup>2</sup> d'asphaltenes Hamaca à des températures voisines de la température ambiante, mais que les concentrations étaient élevées (50 mg/L à 30 g/L)[57]. L'imprégnation de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur les surfaces de kaolinite, de montmorillonite et de SiO<sub>2</sub> a fortement amélioré l'adsorption par rapport aux surfaces des bases sorbantes non modifiées [87]. Nashaat N.Nassar et autre ont utilisé six nanoparticules différentes d'oxyde métallique pour l'adsorption et l'oxydation des asphaltenes, à savoir Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, CaO et NiO. Les résultats ont montré que l'adsorption des asphaltenes est spécifique aux oxydes métalliques et que l'adsorption des asphaltenes sur les oxydes ont suivi l'ordre CaO > Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > MgO > NiO > TiO<sub>2</sub>[88]. Les nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ont été utilisées pour éliminer les asphaltenes du résidu sous vide d'Athabasca produit à quatre sévérités des processus, l'adsorption étant rapide alors que l'équilibre était atteint en 10 minutes. Les données d'adsorption à l'équilibre s'adaptent bien au modèle de Langmuir. Il a été trouvé que le taux d'adsorption, l'affinité et la capacité dépendent du poids moléculaire (MW) des asphaltenes. Le taux d'adsorption et la capacité étaient les plus élevés pour les molécules à plus faible poids moléculaire tandis que l'affinité pour l'adsorption était la plus forte pour les molécules de plus grand poids moléculaire. De plus, en l'absence de nanoparticules, les quatre asphaltenes craqués thermiquement différemment. Cependant, lorsqu'ils sont adsorbés sur des nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, leur comportement d'oxydation est devenu similaire, montrant l'effet catalytique amélioré des nanoparticules [89]. Ils ont conclu que les nanoparticules d'oxyde de fer sont un excellent adsorbant et un catalyseur pour la récupération du pétrole lourd [89]. Le Nouvel oxyde de fer magnétique plafonné avec des asphaltenes sulfoné sont des matériaux naturels et peu coûteux a été proposé en tant que collecteurs de pétrole brut lourd Arabian [90]. Trois nanoparticules d'oxyde de métal ont été considérées dans autre étude, à savoir : NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Les

résultats ont montré que la présence de nanoparticules diminuait l'énergie d'activation de l'oxydation des asphaltènes et augmentait le taux de réaction. Il apparaît que la réaction d'oxydation thermique est spécifique de l'oxyde métallique. Les données des cinétiques ont montré que NiO a la vitesse de réaction la plus élevée suivie par Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et ensuite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [20]. Une précipitation d'asphaltènes peut se produire pendant l'injection de CO<sub>2</sub> dans les réservoirs de pétrole pour la récupération assistée du pétrole (EOR). L'impact des nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sur la précipitation des asphaltènes lors de l'injection de CO<sub>2</sub> a été étudié par Kazemzadeh et al. Différentes fractions massiques de nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ont également été utilisées à différentes températures de 50 et 70 °C. Les résultats expérimentaux montrent que la fraction massique la plus élevée des nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la plus faible serait l'intensité de la précipitation d'asphaltènes pour les fractions de masse essayées [91]. Des nanoparticules synthétisées de maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et d'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont été utilisées pour l'adsorption et l'élimination de l'asphaltènes de la solution préparée. Les spectres d'infrarouge de nanoparticules contenant d'asphaltènes adsorbé ont confirmé que les asphaltènes s'adsorbent bien sur les nanoparticules. Les résultats ont également montré que la capacité maximale d'adsorption de magnétite et hématite est respectivement de 108,1 et 45,8 mg/g. Le magnétite et l'hématite peuvent être considérés comme des nano-adsorbants d'asphaltènes, bien que le magnétite soient plus efficaces [92]. Franco et all ont étudié l'effet de la résine I sur le comportement d'adsorption des asphaltènes n-C<sub>7</sub> sur les nanoparticules de silice et d'hématite. Les résultats montrent différentes formes des isothermes d'adsorption selon le rapport asphaltènes/ résines (A : R). Cependant, les nanoparticules deviennent plus sélectives pour l'asphaltènes à un taux d'asphaltènes/résine élevé. Les résultats ont indiqué que la résine I n'a pas d'influence significative sur la quantité adsorbée d'asphaltènes, ce qui montre que la résine I a un

comportement de type solvant, comme le toluène, principalement à des faibles concentrations (<3000 mg / L) [93].

#### **2.4.4. L'effet de la température sur l'adsorption des asphaltènes**

Il est généralement admis que la taille des agrégats d'asphaltènes diminue avec l'augmentation de la température du support.[94]pour les solutions d'asphaltènes, la dépendance à la température sur la taille des agrégats correspond à la taille des agrégats adsorbés sur les surfaces: l'augmentation de la température produit une adsorption réduite [95][57]. Plusieurs autres études ont rapporté que l'adsorption diminue avec l'augmentation de la température ou elle n'est pas affectée (l'adsorption est exothermique,[96][6]adsorption sur l'oxyde de fer décrite comme endothermique[57])[97][98] De même, certains ont affirmé que la température n'a pas d'effet sur l'adsorption globale et qu'elle n'est importante qu'à de brefs temps de réaction [99]. Cependant, dans les applications du monde réel visant à traiter l'ensemble des charges d'alimentation en huile - et pas seulement des solutions d'asphaltènes - plusieurs demandes de brevet revendiquent une sélectivité accrue d'adsorption à des températures élevées. Lorsque l'on utilisait de la silice, de l'alumine ou de la silice-alumine comme sorbant, on a constaté que les températures supérieures à environ 200 ° C étaient optimales pour l'élimination sélective du matériau asphalténique.[47][100][101][102][103]L'élimination des asphaltènes des asphaltènes contenant du condensat à l'aide de CG6 Carbon a été améliorée à des températures plus élevées (170-230 ° C), ce qui a également montré une augmentation fortuite de la durée d'adsorption [104]. Pour l'absorption des agrégats d'asphaltènes sur le mica, des températures élevées ont été rapportées pour augmenter la cinétique d'adsorption [105].

#### 2.4.5. Adsorption isotherme des asphaltènes

Une discussion détaillée sur les isothermes dépasse le cadre de cet examen, mais il est important de souligner quelques observations générales. Les isothermes fournissent des informations importantes sur l'affinité d'adsorption et la capacité d'adsorption des systèmes sorbant-asphaltène. En général, la plupart des isothermes rapportées sont de type Langmuir ou Freundlich. L'isotherme de type I de Langmuir représente une couverture monocouche homogène [106], bien que les agrégats d'asphaltènes ne soient pas homogènes [107]. C'est un modèle raisonnablement «efficace» pour une couche compacte d'agrégats d'asphaltènes adsorbés à de faibles concentrations [108]. D'autre part, l'isotherme de Freundlich modélise la formation multicouche d'une surface hétérogène [109]. En plus du modèle Freundlich[42] et Freundlich avec une association Kiselevterm [110][111][112]. Clementz a d'abord observé un simple isotherme de Langmuir de type I pour l'adsorption d'asphaltènes lors de l'étude de l'adsorption sur la montmorillonite [113]. Depuis lors, plusieurs autres chercheurs ont également observé des isothermes monocouches de type Langmuir[107][114][115]

Le type de sorbant peut avoir un effet significatif sur les isothermes, même à de faibles concentrations [116]. Les isothermes ont également été signalées comme étant sensibles à la taille des particules. Le Nano alumina a été rapporté pour donner une isotherme de Langmuir monocouche, mais pour micro alumina un isotherme de Freundlich a été observé [117][118]. Les conditions d'adsorption statique et dynamique peuvent également affecter l'isotherme. Dans une étude sur l'adsorption sur sable de dolomie, les expériences statiques ont montré des isothermes de Langmuir monocouches, mais dans des conditions d'écoulement, un comportement multicouche a été observé [119]. Dans d'autres études, le modèle d'équilibre solide-liquide (SLE) est utilisé pour décrire les isothermes d'adsorption des asphaltènes. L'isotherme d'adsorption des

asphaltenes n-C7 sur les nanoparticules est décrite en utilisant la théorie d'association suggérée par Talu et Meunier [120]. Pour l'adsorption des molécules d'association dans les micropores développé par Montoya et al [121]. Les isothermes d'adsorption ont été décrits par le modèle d'équilibre solide-liquide (SLE) dans l'étude d'influence de l'agrégation d'asphaltenes sur l'adsorption et le comportement catalytique des nanoparticules [2]. Nassar et al ont étudié l'effet du support d'oxyde sur les nano catalyseurs bimétalliques Ni-Pd pour la gazéification à la vapeur des asphaltenes n-C7 colombiens. Les isothermes d'adsorption ont été adéquatement décrits par le modèle SLE [4]. L'effet de l'acidité de surface sur l'adsorption et l'oxydation catalytique des asphaltenes dans les nanoparticules de silice pyrogénée a été étudié par Camilo et al. Les données obtenues ont été ajustées en utilisant le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle SLE [122].L'application supplémentaire de modèle SLE pour ajuster les données des résultats est définie dans les études ont été montré dans les références[123][124][24][92]

## **Chapitre 03 : Présentation de Champ HMD et les problèmes d'exploitations rencontrées.**

### **3.1. Introduction**

Le but de ce chapitre est de définir tous les informations nécessaires sur le champ pétrolier Hassi Messaoud tels que : la situation géographique, identification des zones et numérotation des puits, situation géologique, caractéristiques du gisement, les problèmes des asphaltènes en cours de récupérations des hydrocarbures et leurs remédiation.

### **3.2. Présentation du champ de Hassi Messaoud**

Le champ de Hassi Messaoud représente l'un des champs les plus complexes du monde. Durant l'histoire géologique, ce champ a subi d'une part une évolution tectonique intense caractérisée par des phases compressives et distinctives. D'autres part, par la transformation dia-génétique dans le réservoir lors de son enfouissement au cours du temps géologique, jusqu'à ce que le gisement a pris forme tel que représentée par la configuration actuelle. Ces évènements peuvent quelques fois améliorer les paramètres pétro-physiques comme ils peuvent les détériorer.

Le gisement de Hassi Messaoud a été découvert suite à une campagne sismique de réfraction. Le 15 Janvier 1957, le premier forage MD1 a mis en évidence de l'huile à 3338 mètres de profondeur dans les grès du Cambrien.

En Mai 1957 et à 7 km au Nord / Nord-Ouest de MD1, le forage OM1 foré par la C.F.P.A confirmait l'existence d'huile dans les grès du Cambrien. La partie Sud de la concession sur laquelle se trouve le champ, a été octroyé à la SNREPAL et celle du Nord à la CFPA. Actuellement le champ est divisé en 25 zones de production. Ces zones sont relativement

indépendantes et correspondent à un ensemble de puits communiquant entre eux et se comportant de la même manière de point de vue pression de gisement. [1]

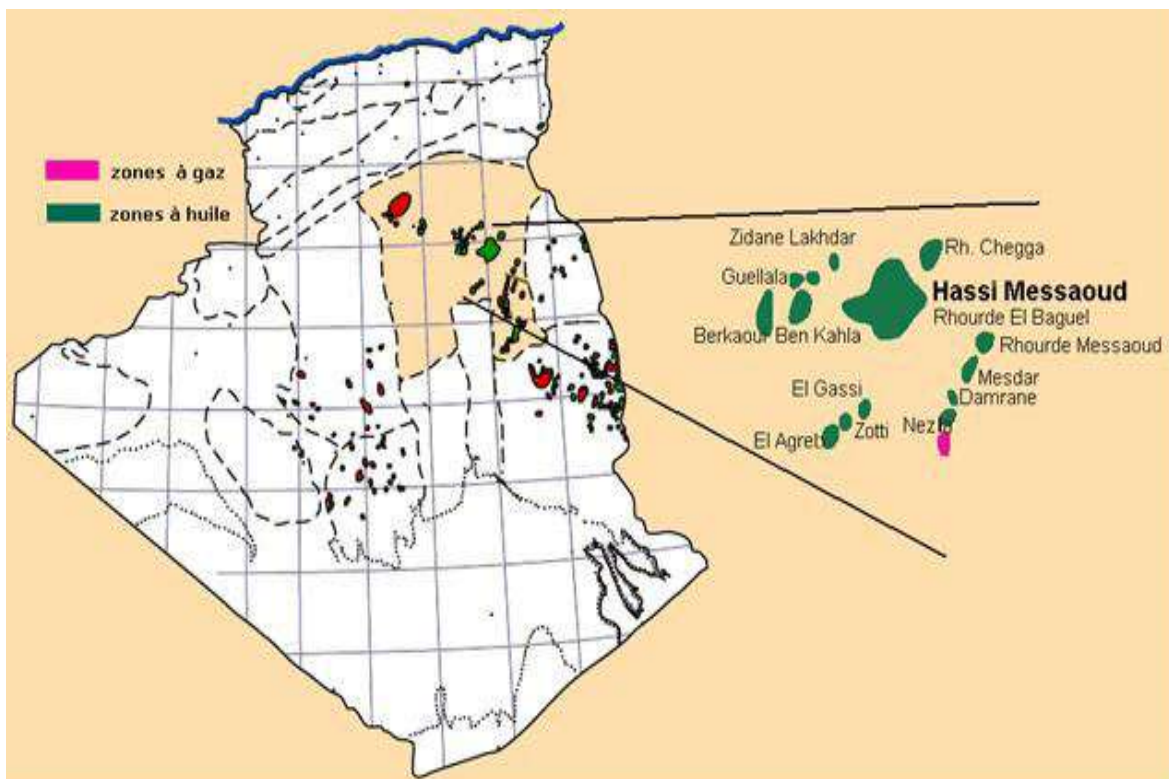
### 3.2.1- Situation géographique

La région de Hassi Messaoud est localisée dans la partie centrale du Sahara algérien et se situe à environ 650 km au Sud-Est d'Alger, à 350 km à l'Ouest de la frontière tunisienne, et à 80 Km à l'Est de Ouargla [2].

Il est encadré par les latitudes 31°30' et 32°00' Nord et les longitudes 5°40' et 6°20' Est, sa superficie est de 4200 Km<sup>2</sup>. Sa localisation en coordonnées Lambert sud Algérie [1]:

X= [790.000-840.000] Est.

Y= [110.000-150.000] Nord.



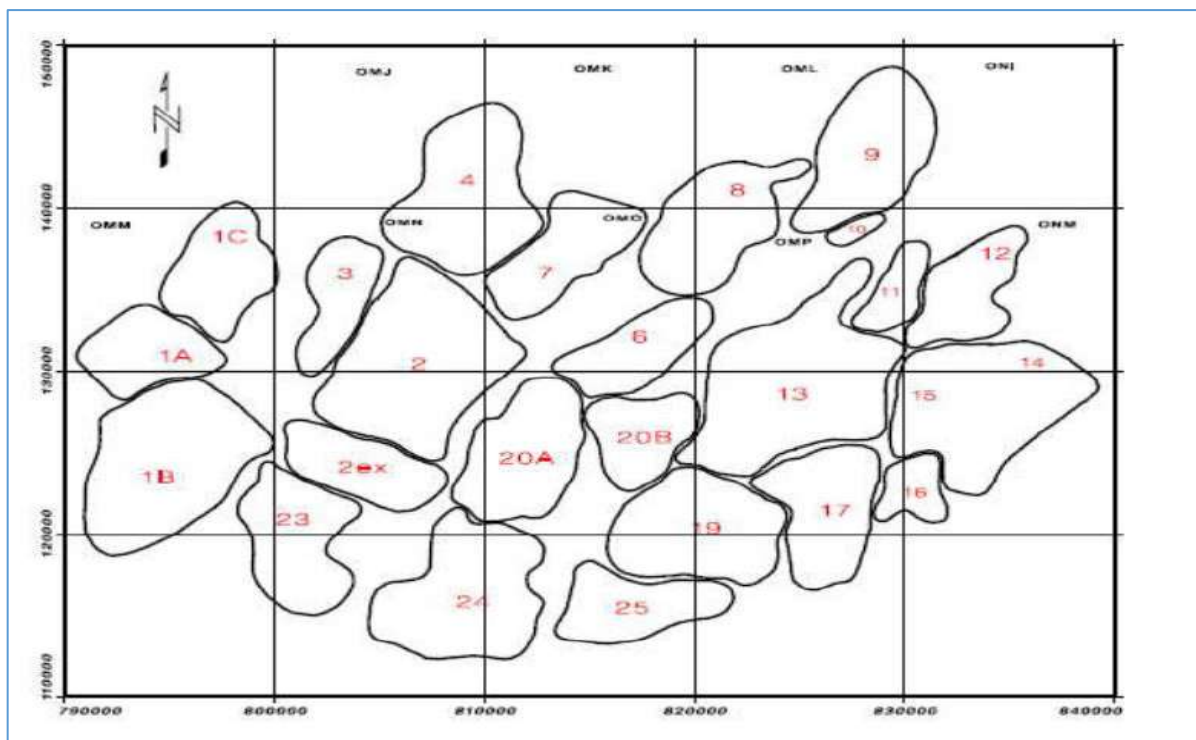
**Figure 3.1** : localisation de Hassi Messaoud comparée à d'autres réservoirs.[3]

### 3.2.2- Zones et numérotation des puits

Actuellement le champ est divisé en 25 zones de production (Figure 3.2). Ces zones sont relativement indépendantes et correspondent à un ensemble de puits communiquant entre eux mais pas avec ceux des zones voisines, et se comportent de la même manière de point de vue pression de gisement.

Il est important de noter que la subdivision actuelle n'est pas satisfaisante car une même zone peut être divisée en sous zones.

Le champ de Hassi Messaoud est divisé d'Est en ouest en deux parties distinctes : Le champ sud et le champ Nord, chacun a sa propre numérotation [4].



**Figure 3.2** : Répartition des zones sur le champ de Hassi Messaoud.[125]

### 3.2.3- Situation Géologique du Champ

Le champ de Hassi Messaoud occupe la partie centrale de la province triasique nord orientale, qui, de par sa superficie et ses réserves constitue la plus grande province petro-gazéifier.

Il est délimité par :

- A l'Ouest par la dépression d'oued Mya.
- Au Sud par le Horst d'Amguid.
- Au Nord par la structure Djamaa Touggourt.
- A l'Est par la dépression de Ghadamès, Rhoude El Baguel et les hauts fonds de Dahar [126].

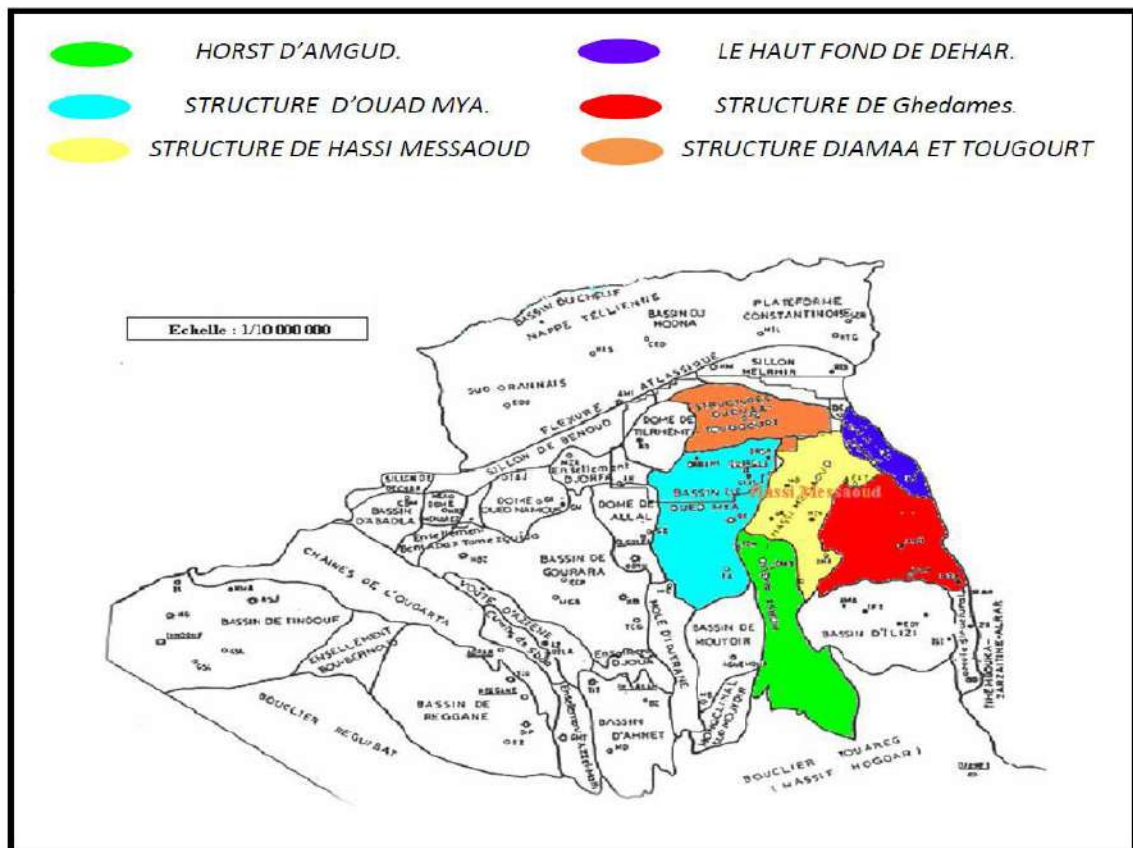


Figure 3.3 : Situation Géologique du Champ Hassi Messaoud.[45]

### 3.2.4. Aspect stratigraphique

Sur la dorsale de Hassi Messaoud une bonne partie de la série stratigraphique est absente. Ce sont les dépôts du Paléozoïque reposant sur un socle granitique, qui ont été érodés au centre de la structure au cours de la phase hercynienne.

De ce fait les dépôts mésozoïques reposent en discordance sur le Cambro-Ordovicien. En allant vers la périphérie du champ, la série devient plus complète. De la base au sommet on distingue :

#### 3.2.4.1. Le Socle :

Rencontré aux environs de profondeur de 4000 mètres, il est formé essentiellement de granite porphyroïde rose.

#### 3.2.4.2. Le Paléozoïque :

Sur le socle, les formations paléozoïques reposent en discordance ; c'est la discordance Panafricaine. De la base au sommet on distingue :

**A) L'infra-Cambrien :** C'est l'unité lithologique la plus ancienne rencontrée par les forages de la région notamment au Nord de la structure. Il est constitué de grès argileux rouge.

**B) Le Cambrien :** Essentiellement constitué de grès hétérogènes, fins à très grossiers entrecoupés de passées de siltstones argilo-micacés. On y distingue trois (3) Lithozone R1 (Ra + Ri), R2 et R3.

**1) Lithozone R3 :** Son épaisseur moyenne est de 370 mètres. Il se compose de grès , feldspathiques et micacés à grains moyens à très grossiers conglomératiques à la base, à ciment argileux abondant , admettant des passées de grès ferrugineux et d'argile silteuse .

**2) Lithozone R2 :** Son épaisseur moyenne est de 100 mètres. Il se compose de grès moyen à grossier micacés, mal classé, à ciment argileux assez abondant et admettant des intercalations de siltes. Les stratifications sont souvent obliques.

**3) Lithozone Ra :**

Son épaisseur moyenne est de 125 mètres. Il se compose de grès à grès quartzites anisométrique moyens à grossiers, à ciment argileux et siliceux, admettant de nombreux passées de siltes centimétrique et décimétriques. Les stratifications sont souvent obliques à entrecroisées, parfois horizontales. Les Tigillites sont présentes dans la partie supérieure de la série. L'ensemble du Ra a été érodé au centre du champ.

**4) Lithozone Ri :**

Son épaisseur moyenne est de 42 mètres. Il se compose de grès quartzitique isométrique fin bien classé glauconieu à ciment argileux et siliceux, avec une présence abondante de Tigillites.

**C) L'Ordovicien :**

On distingue de la base au sommet quatre (4) unités lithologiques.

**1) Zone des alternances :**

Son épaisseur moyenne est de 20 mètres. Désignée ainsi en raison de la présence de nombreuses passées d'argiles indurées alternantes avec des bancs quartzites fins isométriques.

**2) Argile d'El Gassi :**

Son épaisseur moyenne est d'environ 50 mètres. Cette formation est constituée d'argile schisteuse, indurée présentant une couleur verte à noire, rarement rouge. Cette argile peut être

glaucconieuse ou carbonatée présentant une faune (graptolites) indiquant un milieu de dépôts marins. Cette formation est surtout rencontrée sur les zones périphériques du champ.

### **3) Les grès d'El Atchane :**

Son épaisseur moyenne varie de 12 à 25 mètres. Cette formation est constituée de grès fin à très fin, de couleur gris-beige à gris-sombre. Ce grès peut être argileux ou glauconieu admettant de nombreuses passées argileuses et silteuses.

### **4) Les quartzites de Hamra :**

Son épaisseur moyenne varie de 12 à 75 mètres. Ce sont des grès quartzitiques fins, à rares intercalations d'argiles.

### **3.2.4.3. Le Mésozoïque :**

Il est subdivisé comme suit :

#### **A) Le Trias :**

Il repose en discordance sur le Cambrien, au centre et sur l'Ordovicien aux flancs de la structure.

Il est subdivisé en trois (3) unités:

#### **1) Trias-Gréseux :**

Son épaisseur varie de 0 à 75 mètres. Il constitue le premier remplissage du relief paléozoïque, et se subdivise en plusieurs unités qui se diffèrent par leurs lithologies et leurs réponses diagrapiques, accompagné par des coulées éruptives.

**2) Trias Argileux :**

Son épaisseur moyenne est de 113 mètres. Il est constitué d'argiles plus ou moins silteuses, brun rouge à bariolées, dolomitiques et anhydritiques avec des intercalations de banc de sel au sommet.

**3) Trias Salifère :**

Son épaisseur moyenne est de 340 mètres. Il est constitué de banc de sel massif présentant au sommet des intercalations d'anhydrite et des bancs d'argiles légèrement silteuses et dolomitiques.

**B) Le Jurassique :**

Son épaisseur moyenne est de 844 mètres. Le Jurassique est un ensemble argilogrèseux à intercalations de calcaire au sommet (Malm) et à alternances de faciès lagunaires et marins à la base (Dogger et Lias).

**1) Le Lias :**

Son épaisseur moyenne est de 300 mètres. Le passage du Trias au Lias est caractérisé par une zone de marne dolomitique connue sous le terme de l'horizon B qui est un repère sismique. Le Lias est subdivisé en cinq (5) niveaux bien distincts s'intercalant entre eux sur toute l'épaisseur.

**2) Le Dogger :**

Son épaisseur moyenne est de 320 mètres. Le Dogger est subdivisé en deux (2) formations, le Dogger lagunaire à la base et le Dogger argileux au sommet.

**3) Le Malm:** Son épaisseur moyenne est de 225 mètres. Il est caractérisé par les dépôts d'argiles et de marne avec des intercalations des bancs de calcaire et dolomie accompagnés de quelques traces d'anhydrite.

**C) Le Crétacé :**

Son épaisseur moyenne est de 1620 mètres. Il est constitué de sept étages, de la base au sommet on distingue :

**1) Le Néocomien :**

Son épaisseur est de 182 mètres. Il comprend deux niveaux, à la base un terme gréseux constitué de grès et de quelques passées d'argiles avec des passées de grès, au sommet un terme argileux représenté par des argiles avec nombreuses intercalations de calcaire et de dolomie.

**2) Le Barrémien :**

Son épaisseur moyenne est de 280 mètres. Il est formé de grès fins à moyens carbonatés à plages d'anhydrite, alternant avec des niveaux d'argile gréseuse et dolomitique.

**3) L'Aptien:** Son épaisseur est de 25 mètres. Il est représenté par deux bancs dolomitiques encadrant un niveau argileux. La limite Aptien-Barrémien coïncide avec la barre calcaïrodolomitique qui représenté un bon repère sismique.

**4) L'Albien :**

Son épaisseur moyenne est de 350 mètres. Constitué de grès et sable fin, avec des intercalations d'argile silteuse , il représente une immense nappe aquifère.

**5) Le Cénomaniien :**

Son épaisseur moyenne est de 145 mètres. Alternance d'anhydrite et d'argile rougebrune, de marnes grises et de dolomie. La limite Cénomaniien-Albien coïncide avec le passage des séries évaporitiques aux séries plus gréseuses de l'Albien.

**6) Le Turonien :**

Son épaisseur moyenne varie de 70 à 120 mètres .Alternance de calcaire argileux, calcaire dolomitique et calcaire crayeux; Au sommet apparaissent les bancs de calcaire. Le Turonien présente une nappe d'eau salée.

**7) Le Sénonien :**

Son épaisseur moyenne est de 450 mètres .A la base , une série lagunaire présentant des bancs massifs de sel et des alternances d'anhydrite , dolomie et d'argile grise , au sommet une série carbonatée présentant des bancs de calcaire dolomitique argileux et des bancs d'anhydrite .

**3.2.4.4. Le Cénozoïque :**

Son épaisseur moyenne est de 360 mètres. Il est constitué de calcaire dolomitique à l'Eocène et d'un recouvrement de type sableux au Miopliocène.

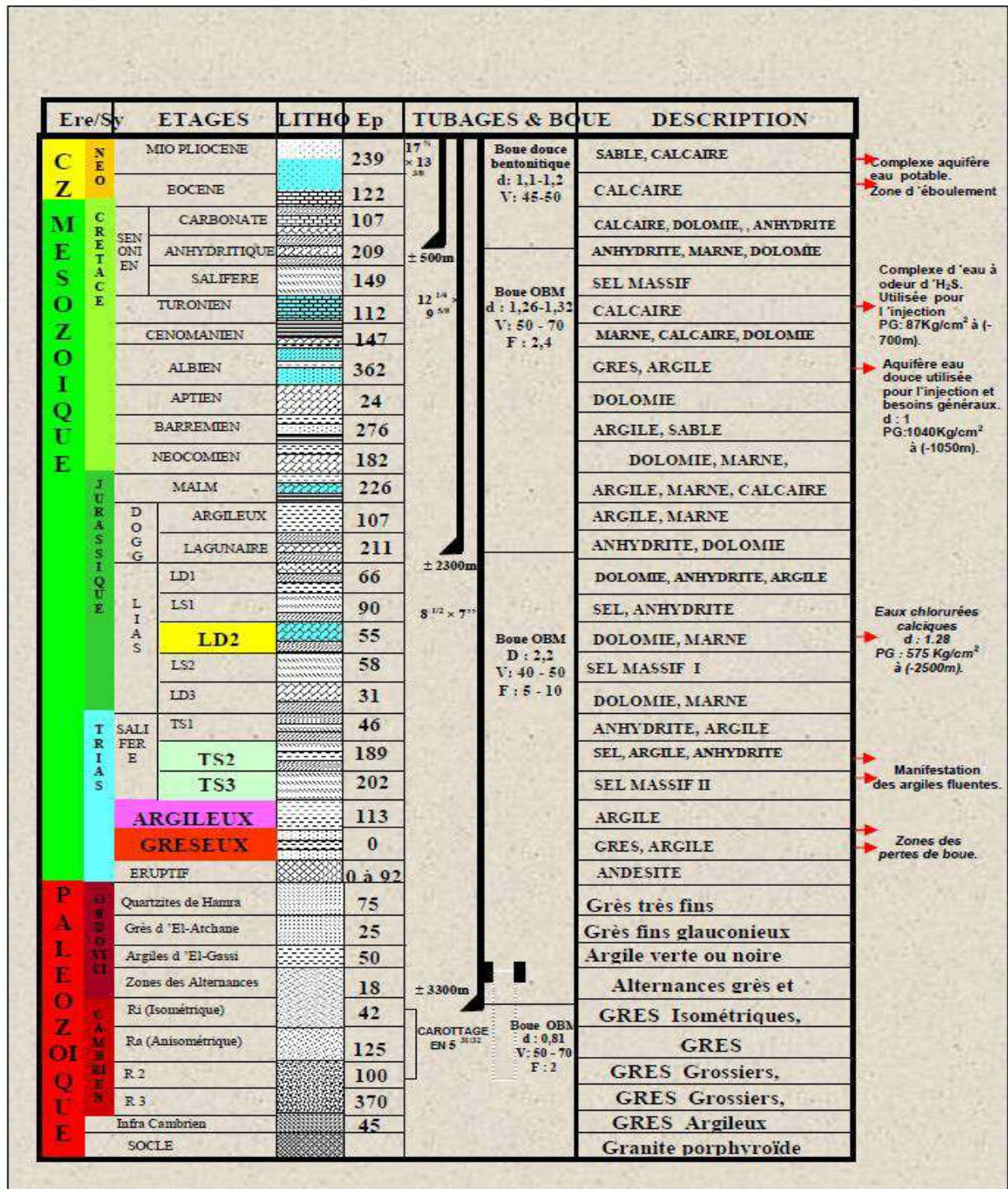


Figure 3.4 : Colonne litho-stratigraphique du champ de Hassi Messaoud[125].

### 3.2.5. Tectonique du champ :

La structure du champ de Hassi Messaoud se présente comme un vaste dôme anticlinal aplatis de direction générale Nord-Est / Sud-Ouest. Les accidents affectant le réservoir sont de deux types :

- Les failles de direction subméridienne Nord-Nord-Est / Sud-Sud-Ouest ainsi que d'autres failles qui leur sont perpendiculaires de direction Nord-Ouest / Sud-Est, ceci fait ressortir le caractère tectonique en Horst et Graben.

- Les cassures sans rejets qui ont eu un grand effet sur la fracturation du réservoir.

L'évolution structurale du gisement, est le résultat de plusieurs phases tectoniques dont on peut les résumer chronologiquement par :

#### 3.2.5.1 Structuration Antétriasique :

Le gisement se localise sur le prolongement du môle d'El Biod. Ce dernier, dépassant les 800 kilomètres de longueur, a un aspect caractéristique de la structuration saharienne ("HEVBROEK"). Cette structure a subi plusieurs contraintes orogéniques. D.MASSA M.MUHLAND et J.TOUVENIN ont fait une étude structurale détaillée sur le champ Nord de Hassi Messaoud et ont résumés la chronologie structurale comme suit :

#### A- La phase Eo-Calédonienne précoce (Anté-Tramadocienne) :

Datée environ 500 MA, cette phase intervient à la fin de dépôts du réservoir anisométrique Ra. Elle est prouvée par la transgressivité des grès isométriques, connue sur les flancs de la structure prouvant ainsi le début d'une structuration. A cette époque plus tard il s'est produit une structuration tardive cambrienne avec érosion et failles s'établissant déjà, suivant une direction Nord-Est / Sud-Ouest avec des coulées volcaniques.

**B- La phase Calédonienne majeure :**

Datée environ de 400 Ma, Cette phase est régionalement connue par l'absence de sédiments du Dévonien et du Carbonifère dans toute la surface du haut fond d'El Biod. Il est à noter qu'une hypothèse de non dépôts, est plus favorable que celle de l'érosion hercynienne, car les faciès remaniés a la base du Trias gréseux, proviennent du Cambro Ordovicien. Cette phase a débuté du Silurien ou du Dévonien inférieur (MASSA - NICOL 1971).

**C- La phase Hercynienne :**

Datée environ de 225 à 250 MA, cette phase est d'une importance considérable. À l'échelle régionale et particulièrement à Hassi Messaoud, elle est responsable de la direction d'ensemble Sud-Ouest / Nord-Est de la structure actuelle. Ceci est prouvé par la série triasique gréseuse, avec 150 m d'épaisseur supplémentaire entre les flancs et le top du gisement, qui a joué le rôle de série de comblement. L'importance du bombement, est soulignée par l'érosion de toute la couverture paléozoïque, et par la disposition radiale des grandes vallées de creusement ou vallées hercyniennes.

**3.2.5.2. Structuration Post-Triasique:**

Les structurations post-triasiques sont relativement faibles à celle du paléozoïque. Les déformations sont suivies d'un basculement d'environ 200 mètres, entre la partie Sud / Est et Nord/Ouest du gisement. C'est la phase tectonique compressive de direction Nord-Ouest /Sud-Est qui a engendrée l'élévation de la partie Nord-Est.

**A- La phase Autrichienne :**

Datée d'environ de 100 MA, cette phase est presque synchrone avec la mise en place des hydrocarbures ; puisque des études géochimiques réalisées sur la région, indiquant que la mise en place des hydrocarbures a commencé au début du Jurassique, et s'est poursuivie pendant le Crétacé. Elle correspond à une phase de raccourcissement Est/Ouest. Son influence sur le réservoir se résume à :

- Une accentuation de la fermeture structurale.
- Un jeu en décrochement dextre le long des failles Nord-Est / Sud-Ouest dont l'importance de ces déplacements se manifeste au niveau de la fracturation.

**B- La phase Atlasique :**

Cette phase est postérieure à la formation des hydrocarbures, donc elle est probablement à l'origine des barrières de perméabilité dues à un décalage des niveaux des réservoirs. La structure a subi au temps récent, un faible réajustement épirogénique ne dépassant pas le mètre, "phase villafranchien " compressive à raccourcissement Nord-Sud. Quant au résultat final de ces différentes phases, la structure présente un allongement de direction Nord-Est / Sud-Ouest.

La longueur de certaines failles dépasse la vingtaine ou la trentaine de km, on notera sur la carte structurale du champ, le faible pourcentage apparent des accidents transversaux, de direction NW-SE à EW. Ceci est en accord avec les mouvements notables, tels que ceux observés au Tassili des Ajjer, et qui ont par ailleurs été prouvés par les études de macrofissuration du champ (structure, fracturation du champ de Hassi-Messaoud, M.Ruhland, J. Thouvenin, 1971).

### 3.2.6. Caractéristiques du gisement

Le gisement de Hassi-Messaoud se caractérise par sa formation (cambro-ordovicien), sa profondeur (entre 3100 et 3380 m), son épaisseur (jusqu'à 200 m), la légèreté de son huile (API= 45,4), sa pression initiale élevée (482 kg/cm<sup>2</sup>) pour un point de bulle entre 140 et 200 kg/cm<sup>2</sup>.

La température du réservoir est de l'ordre de 118 °C.

Le type de drainage a été en premier lieu, et pour l'ensemble du champ de Hassi-Messaoud, la déplétion naturelle, caractérisée par :

- Une forte pression initiale ;
- Un écart important de cette pression avec la pression de bulle ;
- Une forte compressibilité ;
- Une saturation critique en gaz de l'ordre de 8 %. Les caractéristiques du réservoir sont très moyennes compte tenu de la profondeur du réservoir.

La porosité atteint 5 à 10 % en moyenne, alors que la perméabilité ne dépasse pas quelques millidarcies parfois.

L'épaisseur de la zone productive peut atteindre 120 m maximum mais peut également être nulle. La saturation en huile est de 80% à 90% maximum.

Compte tenu de l'épaisseur du réservoir et de la faible viscosité de l'huile, la production initiale des puits a donc été très forte [127].

### 3.2.7. Caractéristiques des fluides

L'huile a des propriétés variables régionalement. A l'est le point de bulle peut atteindre 200 kg/cm<sup>2</sup> pour un rapport gaz/huile de dissolution égal à 240 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, à l'ouest il peut descendre à 140 kg/cm<sup>2</sup> pour un rapport gaz/huile de dissolution égal à 160 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. C'est une huile légère de degré API= 45,4 (densité = 0,8 g/cm<sup>3</sup>), sous-saturée. Sa teneur en soufre est nulle.

La compressibilité totale moyenne sur l'huile (huile + eau + roche) est égale à  $3,63 \cdot 10^{-4}$

(kg/cm<sup>2</sup>)-1.

L'eau de gisement est salée saturée en sels divers dissous (360-370 g/l) et a une masse volumique de 1,21 g/cm<sup>3</sup> ; Sa viscosité est de 0,45 cp . Le contact huile/ eau se trouvait à l'origine à -3380 m (Sw = 100%).L'aquifère n'est pas actif.

### 3.2.8. Liaison couche-trou

Jusqu'à la fin des années 60, les puits étaient en majorité complétés en trou ouvert (open hole). Quelques puits cependant ont été équipés d'un liner cimenté. Depuis, l'utilisation de crépines s'est généralisée Vers le milieu des années 80. La chute de production inexplicée de certains puits de la périphérie Ouest du champ, équipés de crépines, a permis de constater un bouchage de l'espace annulaire entre les parois du trou et la crépine par des dépôts organiques. Cette constatation à été faite à la suite de la destruction de la crépine au cours d'un workover. Depuis, il a été décidé d'éliminer les crépines. Les nouveaux puits ou ceux reprise en workover sont systématiquement équipés d'un liner 4"1/2 cimenté ou laissés en découvert.

### **3.3 Problèmes d'exploitations rencontrées au champ Hassi Messaoud**

Le champ de Hassi Messaoud présente des problèmes des dépôts d'asphaltènes et des dépôts de sel. Ces dépôts entraînent des bouchages et diminuent fortement la productivité des puits.

Pour inhiber ces dépôts de sel, une injection d'eau douce en continu ou par bouchons est faite dans le puits.

L'eau injectée n'étant pas compatible avec l'eau du gisement, il se produit de nouveaux dépôts dans le tubing (sulfate de baryum  $BaSO_4$ ). Ces dépôts de sulfate de baryum sont très difficiles à éliminer, malgré l'injection d'un inhibiteur de dépôts. Les percées de gaz et d'eau dans les puits producteurs en zone d'injection posent des problèmes de production. Celle-ci réduit d'une façon considérable l'indice de productivité [45]

#### **3.3.1. Les problèmes de dépôts d'asphaltènes**

La précipitation et la déposition d'asphaltènes peuvent se produire au cours de la production pétrolière, le transport et le raffinage. Les dépôts d'asphaltènes entraînent le bouchage des canalisations de transport, la perte de la capacité du réservoir, et un dysfonctionnement de l'équipement (down hole safety valve, la duse et les vannes...). Les asphaltènes instables flocculent, précipitent et se déposent sur l'espace poreux de l'huile de formation pour finalement bloquer l'écoulement du pétrole brut dans les puits proches de la région. Pour cette raison, plusieurs puits pétroliers sont fermés dans la région de Hassi-Messaoud à cause de ce problème.

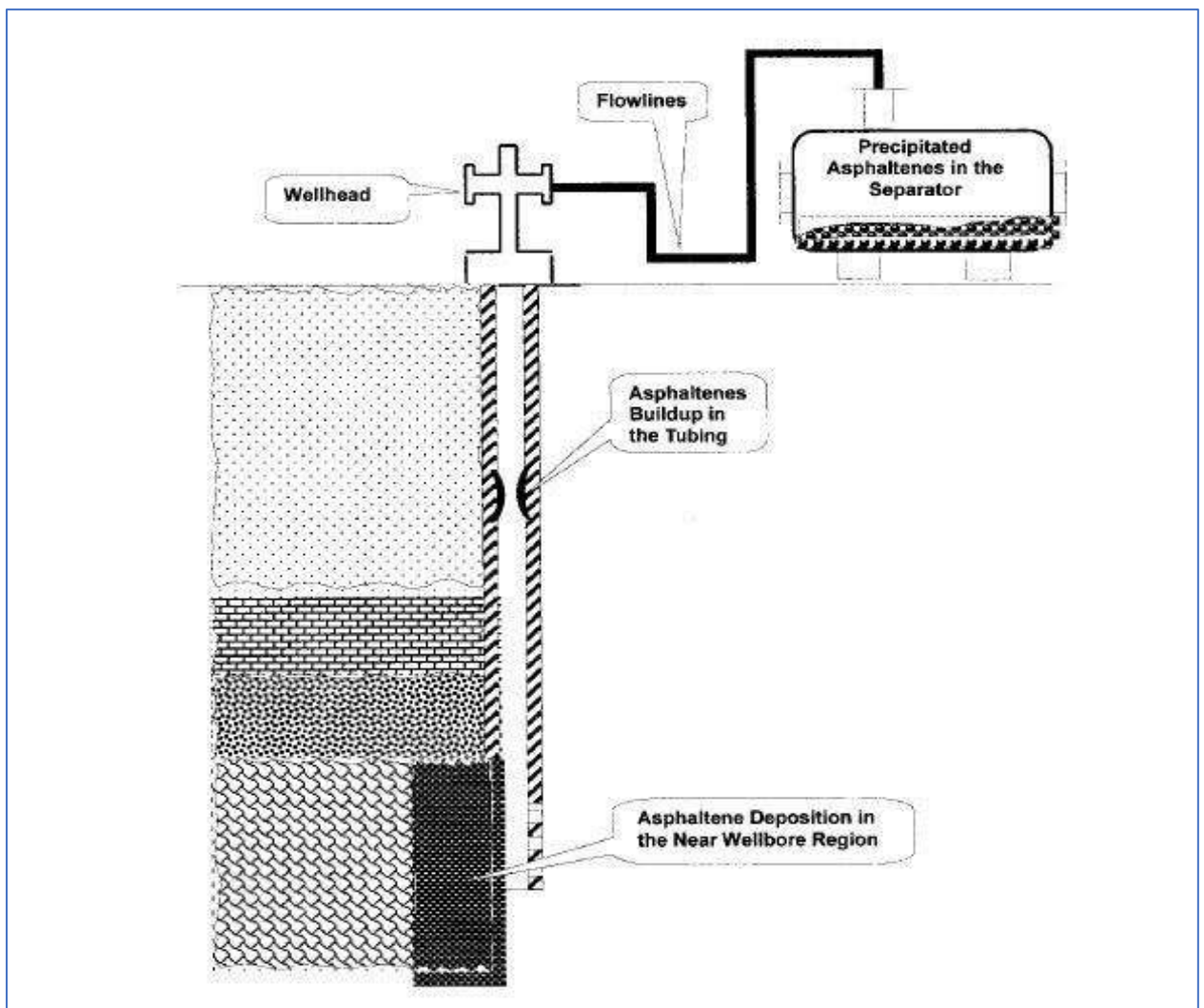
On peut résumer ces problèmes dans les points suivants :

- Réduction de la perméabilité de la formation.
- Réduction de la productivité des puits.

- Bouchage des canalisations de transport.
- Disfonctionnement des équipements.

### 3.3.2 Localisation des dépôts d'asphaltenes

Les problèmes de la précipitation d'asphaltenes ne sont toutefois pas limités à des réservoirs de pétrole. Les dépôts peuvent se produire sur les puits, les tubings, les installations de surface, ou dans les équipements de la raffinerie utilisés pour le traitement du pétrole brut. [18]



**Figure 3.5** Localisation des dépôts d'asphaltenes[45].

### 3.3.3 Les techniques de traitement des asphaltènes au niveau de Champ Hassi Messaoud

Pour remédier à ce problème qui provoque une perte économique très importante dans le domaine pétrolier, plusieurs solutions curatives appliquées dans le champ pétrolier de HMD ont été utilisées a savoir :

#### **-Traitement mécanique par grattage**

C'est la plus ancienne méthode connue pour l'élimination des dépôts d'asphaltènes. Cette solution consiste à racler périodiquement les parois internes des tubes de production par l'opération de "Wire line" à l'aide d'un gratteur.

Mais cette opération est parfois difficile et a des inconvénients qui sont :

- Répétition de l'intervention
- Rupture du câble.

#### **-Revêtement du tube**

L'autre solution envisagée, qui a montré son efficacité au laboratoire, serait le revêtement des tubes par de la matière plastique sur laquelle les dépôts sont peu adhérents. La matière plastique choisie (généralement des polymères), doit vérifier deux conditions :

- Résistance à la température du milieu.
- Présence d'une affinité faible pour les asphaltènes.

**-Élimination avec des fluides chauds**

Cela signifie que l'huile chaude, l'eau ou de vapeur par injection dans la formation pour ouvrir les zones branchées (circulation inverse). Cette méthode fonctionne par fusion des dépôts organiques.

**-Nettoyage avec des solvants**

C'est la méthode la plus populaire de l'enlèvement des hydrocarbures. Parmi les excellents solvants sont les suivants: le reformat, le disulfure de carbone, le benzène, le toluène, le xylène et les solvants chlorés.

*Disulfure de carbone:*

Il est l'un des meilleurs solvants, mais leur utilisation est dangereuse. Il est toxique, explosif avec un point d'inflammabilité de  $-22^{\circ}\text{F}$  ( $-30^{\circ}\text{C}$ ) et de température d'auto-inflammation  $212^{\circ}\text{F}$  ( $100^{\circ}\text{C}$ ).

*Solvants chlorés:*

Ils sont d'excellents solvants, mais ils endommagent le catalyseur utilisé dans le procédé de raffinage et sont considérés comme un danger pour la santé.

*Benzène:*

Il est un excellent solvant, mais extrêmement inflammable et est un composé causant le cancer.

*Xylène et le toluène:*

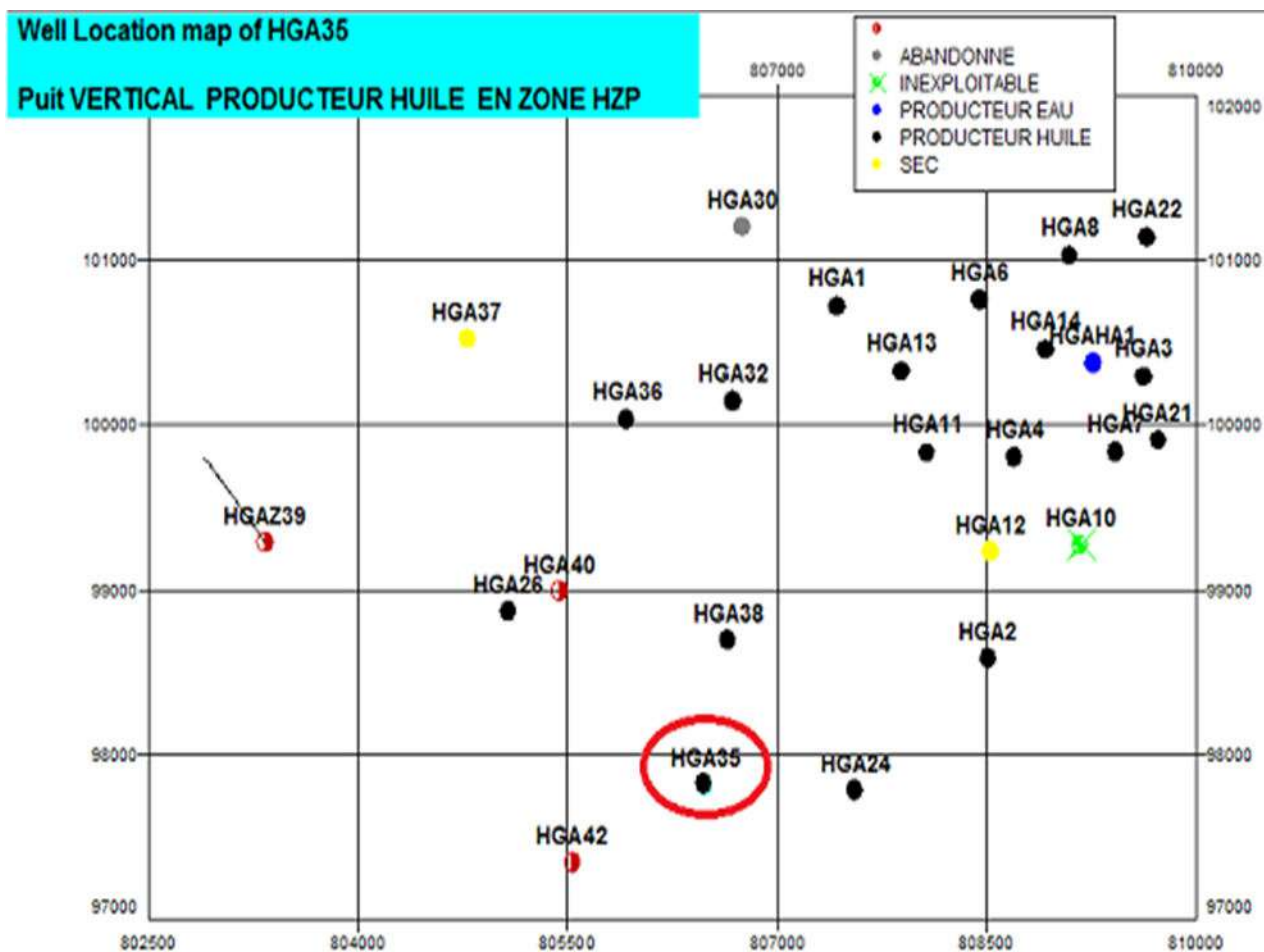
Ils sont aussi des excellents solvants. Leur point de saturation est atteint rapidement, et ils ne peuvent plus se dissoudre plus.

*Reformat:*

C'est le solvant le plus utilisé et économique pour le traitement des dépôts d'asphaltenes dans le champ de Hassi Messaoud. Il a approuvé son efficacité sur plusieurs puits avec des bons résultats après le traitement. Mais leur utilisation est très dangereux (point d'inflammabilité  $-5^{\circ}\text{C}$ )[45]

### 3.4. Exemple de Traitement au Reformat de puits HGA 35

Le puits HGA 35 a été foré le 26/07/2011 et complété en trou ouvert. Le puits est situé à HZP-Hassi Guettar. Ci-dessous est la carte détaillée de l'emplacement du puits par rapport à d'autres puits.



**Figure 3.6** Localisation du puits HGA 35.

### 3.4.1 Objectif de l'intervention

Le but de l'intervention de Coiled tubing est d'effectuer un traitement de reformat afin d'améliorer la productivité du puits.

### 3.4.2 Complétion de puits

Les équipements de complétion de ce puits sont classes dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 3.1** Complétion de puits HGA 35

<i>HGA35 Complétion</i>	
<b>Tubing 4-1/2in New Vam</b>	@ 3334.10m SONDR/TR
<b>Hallib Nipple "R" 4-1/2in NV</b>	@ 3313.00m SONDR/TR
<b>Hallib Nipple "RN" 4-1/2in NV</b>	@ 3323.56m SONDR/TR
<b>HallibPacker</b>	@ 3335.00m SONDR/TR
<b>7" Casing shoe</b>	@ 3377.00m SONDR/TR
<b>6in OH</b>	Expose with Formation (3377 – 3441)m
<b>PBTD (Top of Cement Plug)</b>	@ 3441.00m SONDR/TR

### 3.4.3 Caractéristiques géologiques

Les Caractéristiques géologiques de puits HGA 35 sont répertoriées dans le tableau 3.2

**Tableau 3.2** CARACTERISTIQUES GEOLOGIQUES

CARACTERISTIQUES PETROPHYSIQUES DU RESERVOIR														
DECOUPAGE			RESULTAIS - CAROTTE							INTERPRETATION - DIAGNOSTICS				
DRAIN	TOIT (metres)	MUR (m)	ESPAIS. (m)	ESPAIS.EFF. (m)	PERMEA. (md)	PHIE. (%)	So (%)	Sw (%)	SILT. (m)	INTER.INTER	PERM (md)	PHIE (%)	Sw (%)	VCL (%)
OH	3372	3463	91								07	00	29	03
GSA	3463	3478	15								--	--	--	--
AGG	3478	3499	21								--	--	--	--
INTRUS.	3499	3513	14								--	--	--	--
AGG	3513	3579.5	66.5								--	--	--	--
2-ALT	3579.5	3603	23.5								37	12	25	03
RI	3603	3645	42								07	07	31	--
RA	3645	3669	24								--	--	--	--

### 3.4.4 Situation de puits avant l'opération

Le puits était ouvert à la production. Le dernier débit calculé avant le traitement :  $Q_0=2\text{m}^3/\text{h}$ ,  $\text{GOR} = 115\text{m}^3/\text{m}^3$ ,  $P_t = 26,5\text{kg} / \text{cm}^2$  et  $P_p = 24,4\text{kg} / \text{cm}^2$ .

### 3.4.5 Discussion et recommandations

- Le puits HGA35 souffre de sel et d'asphaltène, des nettoyages réguliers et traitements de reformat ont été effectués pour maintenir le puits en production.
- Dernièrement le puits montre une faible performance avec un débit  $Q_0 = 1,8 \text{ m}^3 / \text{h}$ . Il est à noter aussi que le GOR est considérablement bas à  $115\text{m}^3/\text{m}^3$  comme indication que les dépôts organiques (asphaltène) pourraient se déposer dans les abords du puits.
- La différence de pression entre la  $P_t$  et  $P_p$  est assez faible (2 bars), donc à tout moment le puits peut s'arrêter à produire.
- Il est recommandé d'effectuer un traitement de reformat pour dissoudre les asphaltènes dans le puits et aussi dans la matrice aux abords du puits.

### 3.4.6 Les séquences des opérations

- Lavage au Coiled tubing de l'intervalle ciblé en utilisant le jetting tool avec Reformat et l'eau traitée.
- Remplir le puits avec l'eau traitée et le reformat.
- Démarrer le squeeze de Reformat tout en alternant le CT à travers l'intervalle cible.
- Après la période de trempage pendant la nuit, ouvrir le puits à la torche et pompez l'azote pour décharger l'asphaltènes dissous et démarrer le puits.
- Evaluer le puits avec un jaugeage une fois que le débit stable est établi.

### 3.4.7 Exécution de l'opération

#### *Equipement*

Coiled Tubing.

'azote

#### **Produits**

m<sup>3</sup> eau traitée.

m<sup>3</sup> Reformat.

12 m<sup>3</sup> Azote liquide.

**Tableau 3.3** Fluides utilisés

NO	Fluid	vol	Cum vol	Pump rate	CT speed	CT from	CT TO
		(m <sup>3</sup> )	(m <sup>3</sup> )	Bpm+scfm	m/min	m	m
<b>1</b>	Reformat	5	5	1.5 BPM	3.0	3443	3375
<b>2</b>	Nitrified Treated Water	5	10	(1.5+500)	3.0	3375	3443

### 3.4.8 Paramètres du puits avant l'opération

Les paramètres avant l'opération de traitement au reformat sont répertoriés dans le tableau 3.4.

**Tableau 3.4** paramètres de puits avant l'opération de traitement au reformat

Résultat du test de production avant l'opération				
Q (m <sup>3</sup> /h)	GOR (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	WOR (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	Pt bar	Ps bar
2.00	115	0.00	26.50	5.71

### 3.4.9 Paramètres du puits après l'opération

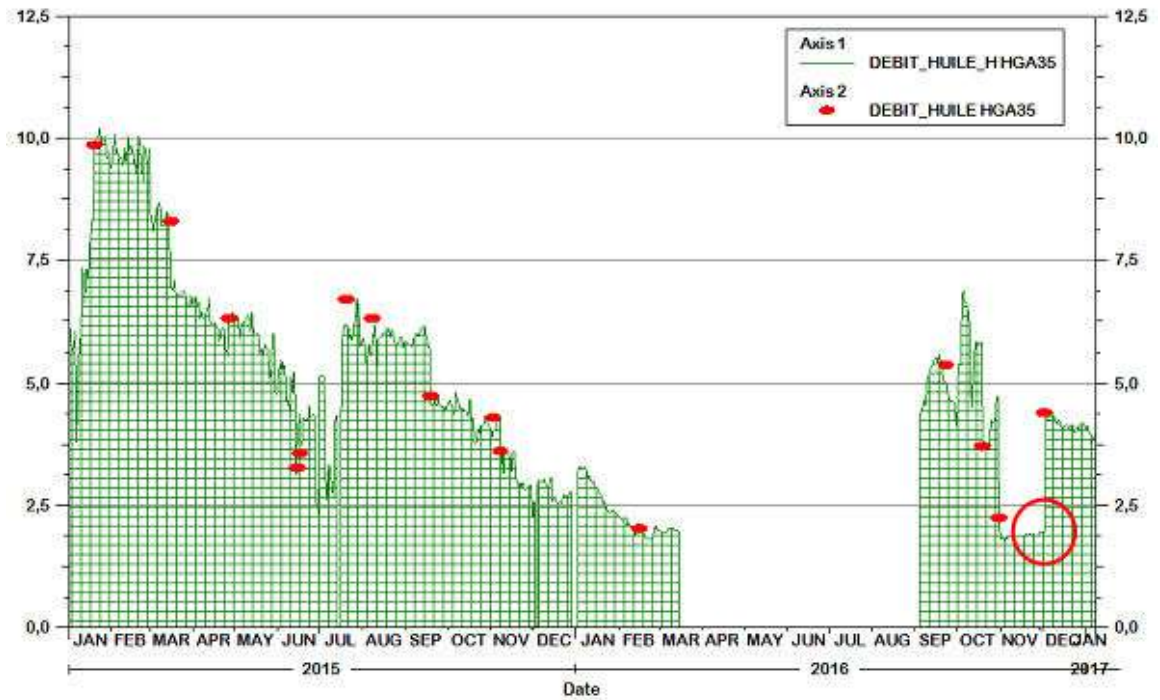
Les paramètres du test de production après l'opération de traitement au reformat sont resumées dans le tableau 3.5

**Tableau 3.5** paramètres de puis après l'opération de traitement au reformat

Résultat du test de production après l'opération				
Q (m <sup>3</sup> /h)	GOR (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	WOR (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	Pt bar	Ps bar
4.39	68.00	0.00	40.00	5.71

La production est passée de 2 m<sup>3</sup> / h à 4,39 m<sup>3</sup> / h, ce qui est très satisfaisant pour l'entreprise de SONATRACH. Ceci que le choix du Reformat pour dissoudre les asphaltènes a été réalisé avec succès.

L'historique de production de ce puits pour les années 2015,2016 et 2017 sont illustrés dans la Figure 3.7. Plus des détails concernant la procédure de traitement au reformat dans l'annexe 01.



**Figure 3.7** Historique de la production du puits HGA 35

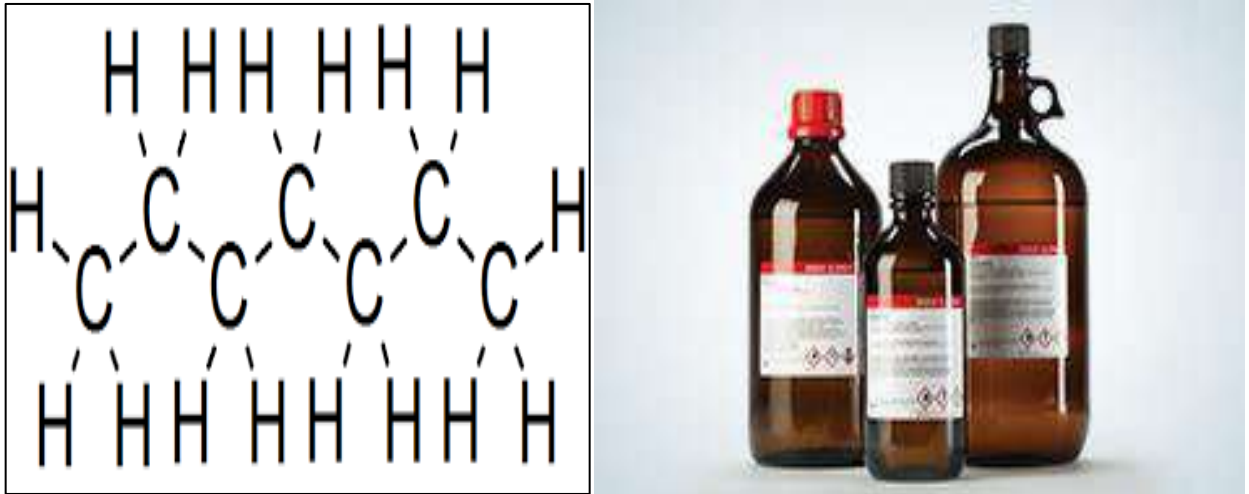
## Chapitre 04 Méthodes et moyens utilisés.

### 4.1. Introduction

Dans ce chapitre, les méthodes expérimentales et les produits chimiques utilisés dans cette thèse ont été présentés. Les mesures de composition comportent une analyse élémentaire, FTIR, ATG, DXR et UV ont été déterminés pour les asphaltènes. La DLS a été utilisée pour déterminer l'agrégation des asphaltènes. Les propriétés des nanoparticules ont également été caractérisées par XRD, BET et HRTEM. Les concentrations au cours de l'adsorption ont été mesurés à l'aide de la spectroscopie UV-visible. La méthode Américaine ASTM a été utilisée pour l'extraction des asphaltènes à partir du pétrole brut. Les solvants utilisés sont le n-heptane et le toluène.

### 4.2. Matériaux

- Les asphaltènes ont été extraits du gisement de pétrole de Hassi Messaoud situé dans le sud-est de l'Algérie. Ce pétrole brut est léger et présente une API de 45 ° (densité de 0,802), une viscosité de 2,51 mPa et une teneur en asphaltènes de 0,7% en poids.
- Le Solvants n-heptane (99%, Sigma-Aldrich, Ontario, Canada) a été utilisé pour l'extraction des asphaltènes à partir d'huile légère algérienne. Le Toluène (99%, Sigma-Aldrich, Ontario, Canada) a été utilisé pour préparer l'échantillon des asphaltènes insoluble et les expériences d'adsorption.



**Figure 4.1** Structure chimique de Solvant n-heptane (n-C7).

### 4.3. Méthodes

#### 4.3.1 Echantillonnage des huiles à partir de fond

Dans cette partie, vous trouverez, le diagramme des outils (annexe 02), la procédure d'exécution afin de réaliser un échantillonnage de fond sur des puits en rigless.

#### **-Procédures en cours :**

Avant de connecter les outils d'échantillonnage dans slick line toolstring, le spécialiste de SL doit discuter avec l'ingénieur d'échantillonnage sur les connexions, le point de référence (zéro), ainsi que le temps estimé de descente afin de bien régler les horloges mécaniques des échantillonneurs.

Une fois que la discussion ci-dessus est terminée, le spécialiste de Slickline procèdera de RIH selon la procédure ci-dessous :

1. Régler les horloges mécaniques (suffisamment de temps pour la descente).
2. Connecter les outils avec SLK.

3. Régler le zéro de la toolstring.
  4. Noter le poids en surface.
  5. Descente au maximum 60 m/min.
  6. Une fois arrivée à la cote spécifiée les horloges déclencheront automatiquement
- L'échantillonnage.
7. Montée après 30 min de l'heure prévue d'échantillonnage (au maximum 60 m/min).
  8. Une fois que le BHS est en surface, fermeture de la swab, purge de la pression, et extraction des échantillonneurs.
  9. Confirmation visuelle du fonctionnement des outils.
  10. Restauration et transfert des échantillons des outils vers les bouteilles de transportation.
  11. En cas de mal fonctionnement des échantillonneurs les étapes 2 à 10 doivent être répétées.

#### **4.3.2 Extracteur de Soxhlet**

Un extracteur de Soxhlet (ou appareil de Soxhlet) est une pièce de verrerie utilisée en chimie analytique et en chimie organique qui permet de faire l'extraction par solvant en continu d'une espèce chimique contenue dans une poudre solide. Cet appareil porte le nom de son inventeur : Franz von Soxhlet (figure 4.2).

Il se compose d'un corps en verre (4) dans lequel est placée une cartouche en papier-filtre épais (5), d'un tube siphon (6-7) et d'un tube d'adduction (3). Dans le montage, l'extracteur est placé sur un ballon (2) contenant le solvant d'extraction (1). Dans l'extracteur est insérée une cartouche dans laquelle est placé la poudre contenant l'espèce à extraire ; puis un réfrigérant (9-10-11) est

adapté au-dessus de l'extracteur (il est également souhaitable d'utiliser un chauffe-ballon avec agitation magnétique intégrée, afin d'éviter des à-coups d'ébullition qui provoquent une remontée du liquide contenu dans le ballon et non de vapeurs de solvant pures. À défaut on peut placer des billes de verres dans le ballon).

Quand le ballon est chauffé, les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant (chauffé par les vapeurs se trouvant en dessous). Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube-siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné des substances extraites, et le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés solubles.

Le solvant continue alors de s'évaporer, alors que les substances extraites restent dans le ballon (leur température d'ébullition doit être nettement supérieure à celle du solvant extracteur).

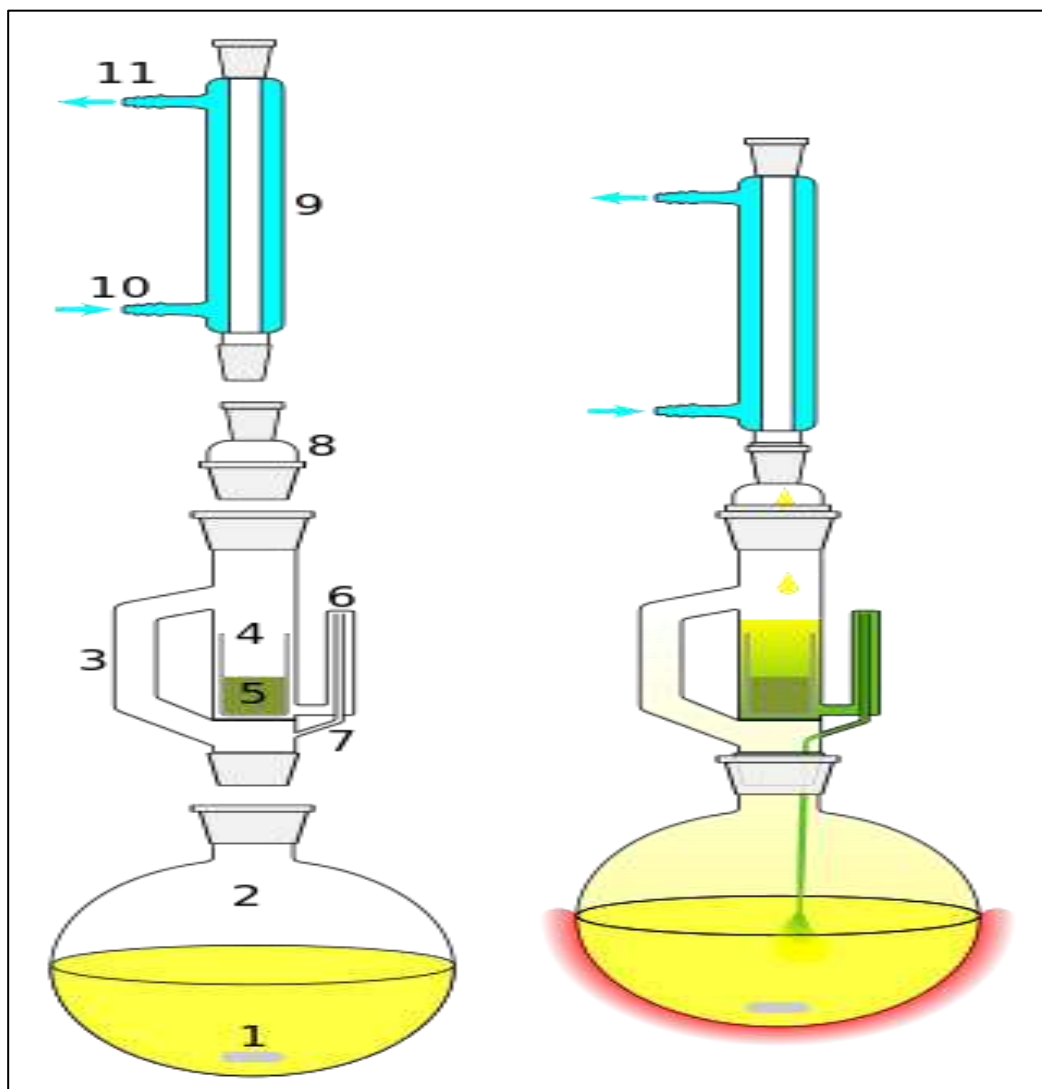
L'extraction par Soxhlet peut présenter quelques inconvénients :

- La taille de la cartouche étant limitée, il peut être nécessaire de réaliser plusieurs extractions successives avec plusieurs cartouches, ce qui peut prendre un temps considérable
- L'extraction à chaud peut dégrader certaines substances chimiques.

Les applications de soxhlet sont les suivants :

- Extraction d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans des sols pollués, avec de l'acétonitrile comme solvant.
- Extraction de fullerènes d'une suie.
- Extraction de molécules odorantes telles que des terpènes dans les végétaux.

- Purification de polymères conducteurs des impuretés de synthèse.
- Purification de composés peu solubles de leurs impuretés encore moins solubles.
- Extraction de monomère dans un polymère.[128]



**Figure 4.2** Représentation schématique d'un extracteur de Soxhlet : 1 Agitateur magnétique 2 Ballon à col rodé 3 Retour de distillation (tube d'adduction) 4 Corps en verre 5 Filtre 6 Haut du siphon 7 Sortie du siphon 8 Adaptateur d'expansion 9 Condenseur 10 Entrée de l'eau de refroidissement 11 Sortie de l'eau de refroidissement.

### 4.3.3 Protocole d'extraction des asphaltènes originaux

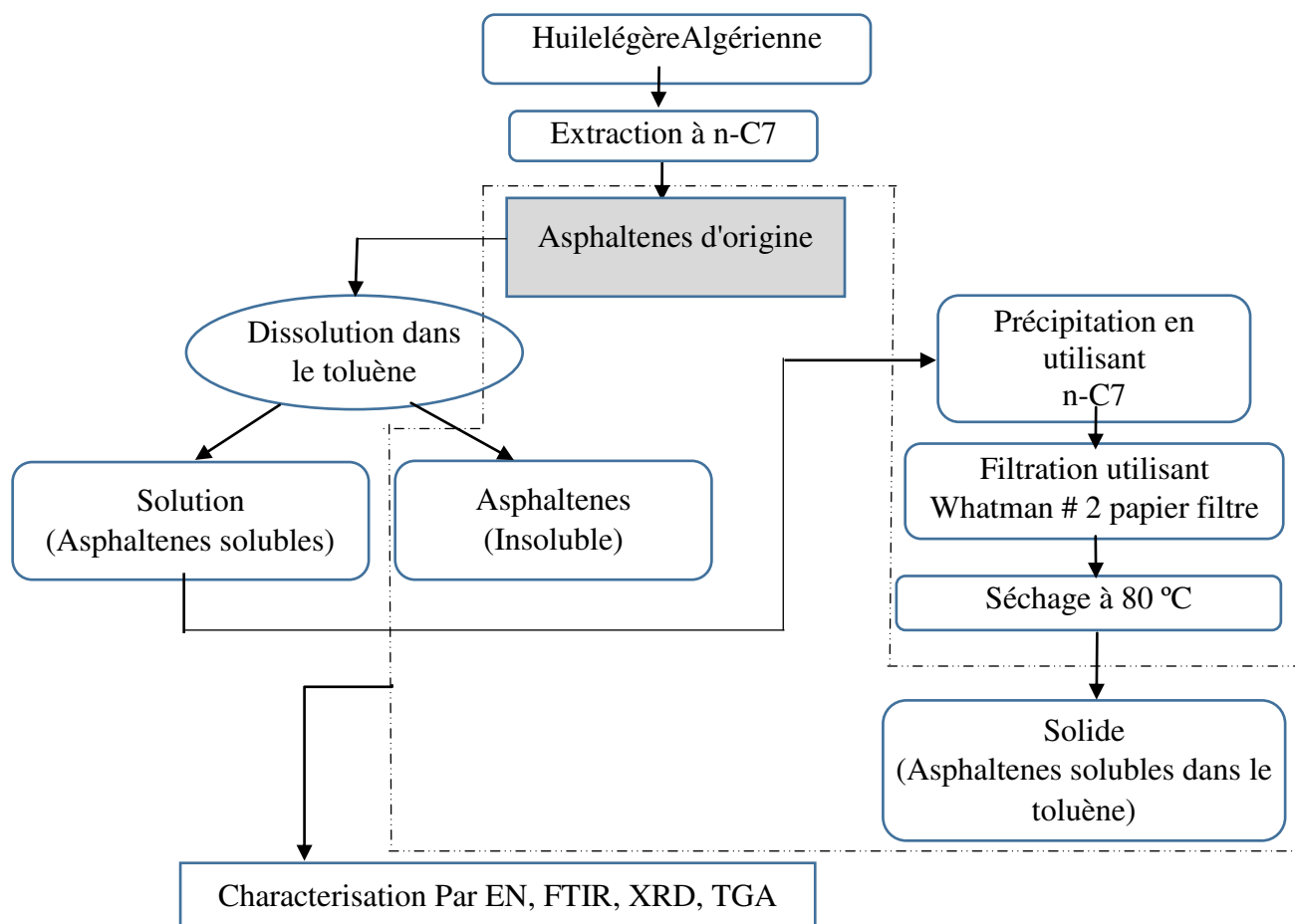
Les asphaltènes ont été extraites du champ pétrolifère de Hassi Messaoud sur la base d'une procédure standard à l'aide de Soxhlet précédent.[6][98][75]Le procédé d'extraction a été effectué en ajoutant du n-heptane (99%) dans l'huile avec un rapport huile/solvant (O/S) de 1:40 (g/ml). Ensuite, le mélange résultant a été chauffé à 100 °C dans un ballon. Le mélange a été ensuite décanté pendant 45 minutes à température ambiante pour la stabilisation. La solution stable a été filtrée en utilisant le papier filtre Whatman # 2. Les asphaltènes précipités ont été lavés avec du n-heptane à un rapport de 1: 5 (g / mL) (O / S) jusqu'à ce que le solvant devient incolore. Cette étape de lavage a aidé à éliminer tous les précipités de la paroi du ballon et a assuré que les solides étaient bien déposés sur le papier filtre. Ensuite, les asphaltènes filtrés (asphaltènes d'origine) ont été séchés sous vide dans un four à 80 ° C pendant 30 minutes.

### 4.3.4 Préparation des asphaltènes solubles et insolubles

Afin d'obtenir la partie soluble de l'asphaltènes dans le toluène, une quantité de n-heptane a été ajoutée aux asphaltènes d'origine. La solution résultante a été ensuite traitée aux ultrasons pendant 45 minutes et déposée à température ambiante pendant 5h. Le mélange stable a été centrifugé à 5000 tr / min pendant 20 min. La partie soluble d'asphaltènes a été séparé de la solution finale en utilisant un papier filtre Whatman. Le dépôt résultant a été séché à 80 °C dans un four sous vide pendant 4h. Les asphaltènes obtenus représentent la partie soluble des asphaltènes dans le toluène.

D'autre part, la partie insoluble a été obtenue en dissolvant les asphaltènes d'origine dans du toluène. Le mélange a été ensuite sonifié et filtré (en utilisant les mêmes conditions expérimentales précédentes). La partie précipitée a été séchée à température ambiante. Le solide

obtenu représente la partie insoluble d'asphaltenes. Les étapes principales pour la méthode de préparation des trois échantillons sont résumées dans le schéma 4.3.



**Figure 4.3** Représentation schématique de la procédure de préparation des trois échantillons. Les abréviations EN, FTIR, XRD et TGA désignent l'analyse élémentaire, l'infrarouge à transformée de Fourier, la diffraction des rayons X et l'analyse thermogravimétrique respectivement.

### 4.3.5 Caractérisation des asphaltènes

#### 4.3.5.1 Analyse élémentaire

L'analyseur élémentaire 2400 série II (Perkin Elmer, Canada) a été utilisé pour quantifier les teneurs en C et H des asphaltènes. Le mode CH a été sélectionné avec une précision de  $\pm 0,02\%$ , puis 1.5 mg d'asphaltènes ont été broyés et séchés à 50 °C pendant 2 h. Ensuite, les asphaltènes séchés ont été pesés en utilisant une capsule d'étain placés dans le carrousel d'auto-échantillonneur.

L'hélium a été utilisé pour purger l'analyseur et s'assurer que les conduites de gaz sont exemptes de contaminants avant de commencer à injecter l'oxygène et de mode en action à la température de 640 °C. L'échantillon a été brûlé dans des gaz simples comme le CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>, recueillis dans la chambre de mélange et analysé la teneur en CH. De plus, les teneurs en S et N ont été quantifiées à l'aide de l'analyseur ANTEK 9000 NS. Une quantité connue d'asphaltènes a été dissoute dans du toluène et testée pour la quantification de N et S. Une courbe d'étalonnage utilisant six étalons contenant 100 à 900 ppm de N et 1000 à 10 000 ppm de S a été utilisée à cette fin. La quantité d'oxygène a été estimée en soustrayant la somme des continents C, H, N et S de 100%. L'analyseur élémentaire CHNS/O 2400 Series II est l'un des principaux analyseurs d'éléments organiques. Il est idéal pour la détermination rapide de la teneur en carbone, en hydrogène, en azote, en soufre et en oxygène dans les matériaux organiques et autres. L'analyseur élémentaire CHNS/O 2400 Series II est capable de fonctionner en plusieurs modes. Il est entièrement automatisé et inclut un auto-échantillonneur à 60 positions. En plus des caractéristiques de conception «éprouvées» de l'instrument, le système CHNS/O 2400 Series II comprend au logiciel EA Data Manager intuitif et facile à utiliser. Le logiciel EA Data Manager ajoute de puissantes fonctionnalités qui facilitent la collecte et l'analyse des données. Avec le

système d'analyse élémentaire CHNS / O Perkin Elmer 2400 Series II, on fait :

- Déterminer le pourcentage en poids de carbone, d'hydrogène, d'azote, de soufre ou d'oxygène dans une variété de types d'échantillons
- Collecter et stocker des données
- Effectuer des calculs avancés et / ou recalculer les résultats
- Exécuter des requêtes, générer des statistiques et créer des rapports
- Fonctionne en 3 modes : CHN, CHNS et Oxygène [129].



**Figure 4.4** analyseur élémentaire 2400 série II (Perkin Elmer, Canada).



**Figure 4.5** Analyser ANTEK 9000 NS.

#### **4.3.5.2 Spectroscopie infrarouge de transformation de Fourier (FTIR)**

Nos échantillons solides d'asphaltenes ont été caractérisés par Shimadzu IR Affinity-1S FTIR (Mandel, USA) thermo. Le signal du FTIR a été réalisé en utilisant du bromure de potassium pur (KBr), en mélangeant 500 mg de KBr avec 5 mg d'asphaltenes. Le mélange résultant a été broyé en utilisant un mortier d'agate pour homogénéiser l'échantillon. Le spectre IR a été enregistré après 50 balayages.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou encore FTIR, de l'anglais Fourier Transform InfraReds pectroscopy)[130]est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

Un spectromètre FTIR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné.

Le terme « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » vient du fait qu'il est nécessaire de passer par une transformation de Fourier pour convertir les données brutes en réel donnant aussi le résultat spectral. Le but de toute spectroscopie d'absorption (FTIR, ultraviolet-visible (UV-Vis)... ) est de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon, en fonction de la longueur d'onde. La technique la plus simple pour le faire est la « spectroscopie dispersive », c'est-à-dire illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde donnée, mesurer combien de lumière est absorbée, puis répéter l'opération pour différentes longueurs d'onde. C'est, par exemple, le principe de fonctionnement des spectromètres UV-Vis. Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information. Plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de fréquences multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde.



**Figure 4.6** bromure de potassium pur (KBr).



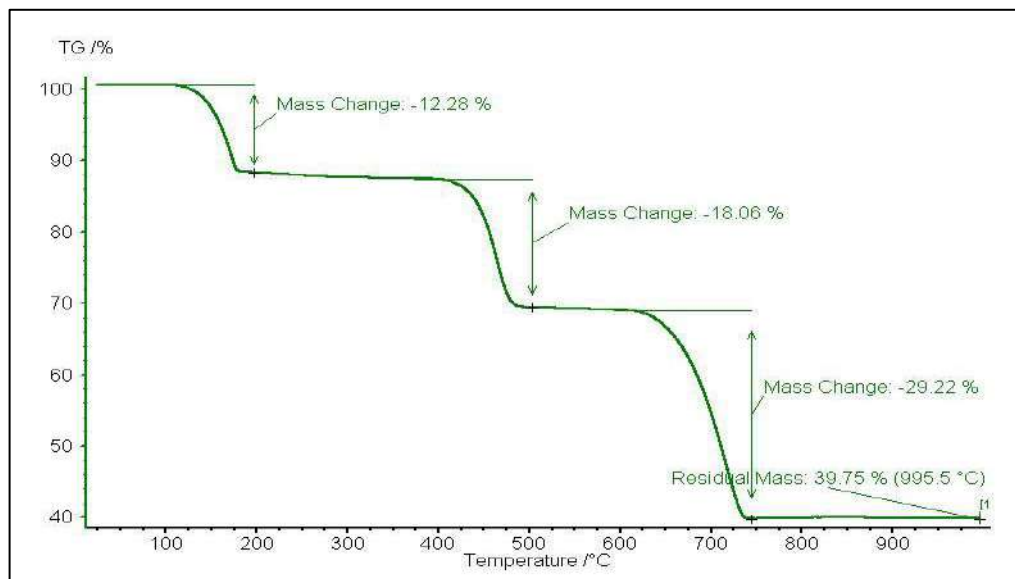
**Figure 4.7** Shimadzu IR Affinity-1S FTIR (Mandel, USA) thermo

#### 4.3.5.3 Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais (thermogravimetric analysis (TGA)), est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ou un profil de température donné. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes[131].L'analyse thermogravimétrique et calorimétrique à balayage différentiel (TGA / DSC) a été réalisée en utilisant un instrument de type (SDT Q600, TA Instruments, Inc., New Castle, DE). L'expérience a été réalisée en chauffant environ 5 mg d'asphaltenes solide avec un taux de chauffage de 10 ° C/min de 25 à 900 ° C. sous débit d'air de 100 cm<sup>3</sup>/min [88].Les expériences ont été répétées deux fois, pour confirmer leur reproductibilité. L'instrument TGA a été étalonné pour les changements de masse et de chaleur en utilisant le saphir comme référence pour l'étalonnage thermique et le zinc comme référence pour l'étalonnage de la température.



**Figure 4.8** Analyseur (SDT Q600, TA Instruments, Inc., New Castle, DE).



**Figure 4.9** Exemple d'affichage des data après le ATG.

#### 4.3.5.4 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X, radiocristallographie ou diffractométrie de rayons X (DRX, au l'abréviation anglaise XRD pour *X-ray diffraction*) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline.

La diffraction des rayons X est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons (longueurs d'onde inchangées), qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée. Pour les matériaux non cristallins, on parle plutôt de diffusion. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille.

À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal formant le motif cristallin peut être déterminée ainsi que la nature de ces atomes (dans une certaine mesure), leurs liaisons chimiques, leur agitation thermique et d'autres informations structurales. L'appareil de mesure s'appelle chambre de diffraction quand il est photographique et diffractomètre quand il comporte un système de comptage des photons (détecteur ou compteur). Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme[132].

L'analyse aux rayons X a été réalisée en utilisant un diffractomètre à rayons X Rigaku ULTIMA III avec un rayonnement Cu K-alpha comme source de rayons X. Les balayages ont été effectués dans la plage de 3 à 90 degrés en 2-thêta en utilisant un pas de 0,05 degré et un temps de comptage de 2,0 degrés par minute. L'analyse a été effectuée à 40 kV et 44 mA pour obtenir le

diffractogramme complet pour chaque matériau analysé. En conséquence, les paramètres d'aromaticité et de cristallite [133][134] des échantillons testés ont été calculés comme suit:

L'aromaticité ( $f_a$ ) a été estimée en calculant les aires (A) sous les pics des structures saturées et aromatiques :

$$f_a = \frac{A(\text{aromatique})}{A(\text{aromatique} + A(\text{saturé}))} \quad (4.1)$$

De plus, l'espacement des couches entre les feuilles aromatiques  $d_m$  a été calculé en utilisant l'équation de Bragg:

$$d_m = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.2)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement Cu K-alpha qui est égale à 1,54059 Å, alors que  $\theta$  est l'angle de Bragg.

Un autre paramètre important est la distance entre le saturé  $d_\gamma$  qui est donné par la formule :

$$d_\gamma = \frac{5\lambda}{8 \sin \theta} \quad (4.3)$$

La hauteur moyenne de la cristallite ( $L_c$ ) a été estimée correspondante à la liaison (002):

$$L_c = \frac{0.9\lambda}{\omega \cos \theta} = 0.45/B_{1/2} \quad (4.4)$$

Où le  $\omega$  est la bande passante et  $B_{1/2}$  est la pleine largeur à moitié maximum (FWHM).

Le diamètre de la feuille aromatique ( $L_a$ ) a été calculé à partir de la largeur des liaisons (10) ou (11) :

$$L_a = \frac{1.84 \lambda}{\omega \cos \theta} \quad (4.5)$$

Le dernier paramètre est le nombre de feuille aromatique (M) qui peut être calculé sur la base de

la valeur de  $d_m$  et  $L_c$

$$M = \frac{L_c}{d_m} + 1 \quad (4.6)$$

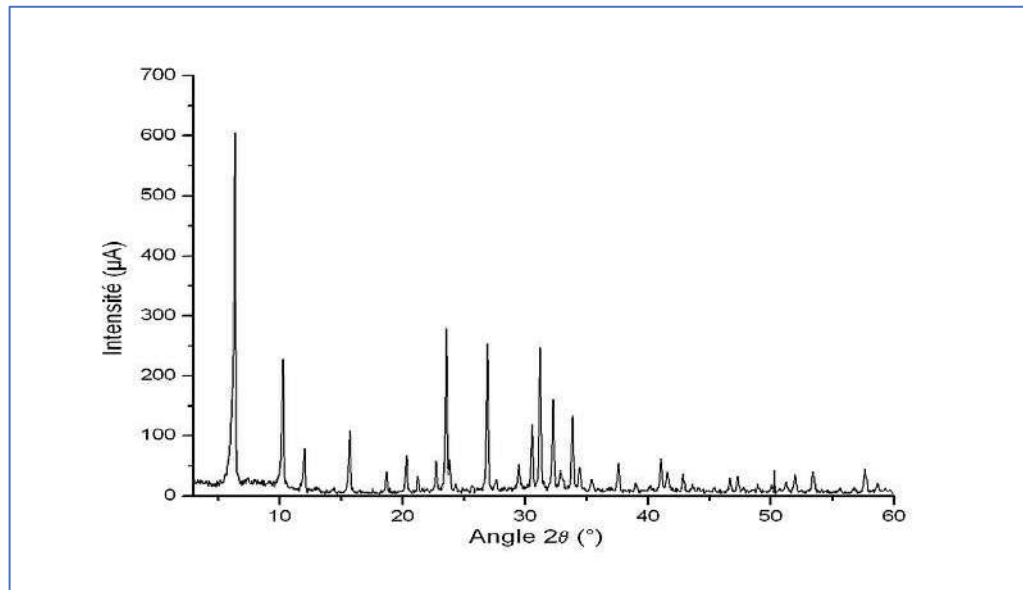


Figure 4.10 Exemple de diffractogramme de poudre.

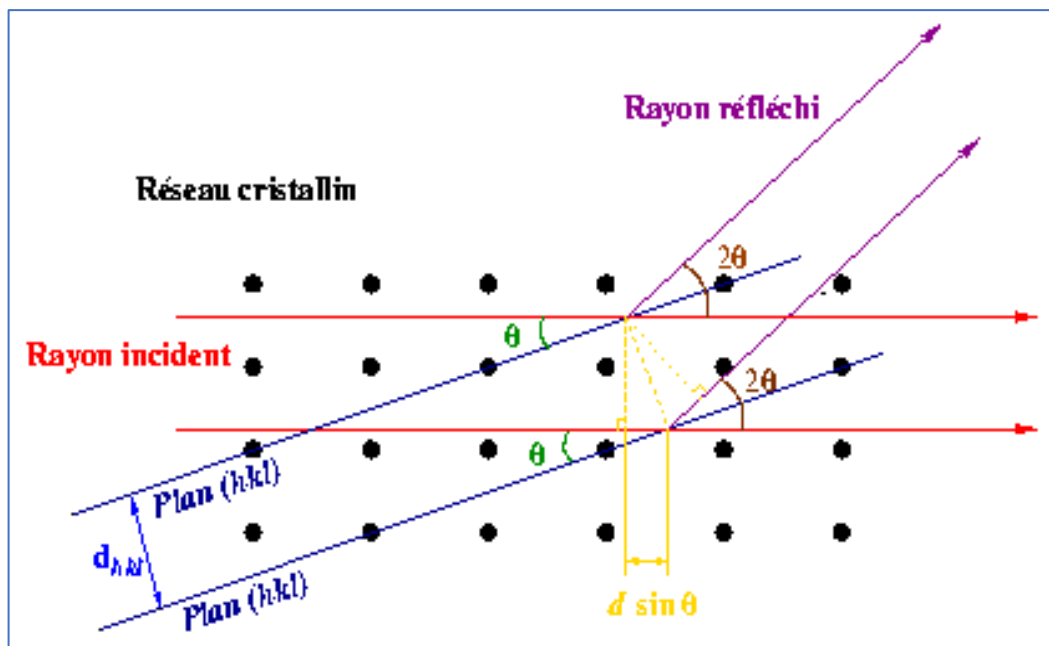


Figure 4.11 Réseau cristallin en cours de diffraction X.

#### 4.3.6. Adsorption des asphaltènes sur les nanoparticules d'oxyde de fer magnétite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

##### 4.3.6.1 Préparation de nanoparticules d'oxyde de fer magnétite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

La méthode de préparation développée en interne pour synthétiser les nanoparticules d'adsorbant  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghémite), commence par produire des nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnétite) à température ambiante, comme le montre les étapes suivantes. Premièrement, nous avons dissous 6 g de sulfate d'ammonium (II) sulfate d'hexa-hydrate (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, reçu de Sigma-Aldrich et utilisé tel que reçu, dans 100 ml d'eau dé-ionisée (DIW). Après la dissolution complète du sel de fer (~5 min), nous avons ajouté 5 ml d'hydroxyde d'ammonium NH<sub>4</sub>OH [26-27%], reçu de Sigma-Aldrich et utilisé tel que reçu, à raison de 1 cm<sup>3</sup>/s. Par la suite, nous avons ajouté 15 gouttes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [30% en poids], reçues de Sigma-Aldrich et utilisées telles que reçues pour oxyder partiellement une partie du Fe<sup>2+</sup> dans la solution du Fe<sup>3+</sup>, et ainsi produire un précipité noir de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-cristallin. Une étape de filtration et de lavage ont été effectués en utilisant (300-400 ml) de DIW en utilisant une aspiration sous vide à température ambiante. Le matériau noir produit a été laissé sécher pendant une nuit. Le lendemain, le nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ont été calciné ensuite dans un four à 250 °C pendant 2 heures sous un courant d'air à 5 °C/min[135] a fin de libérer certains OH de la surface et oxyder le Fe<sup>2+</sup> restant dans la magnétite pour produire la maghémite désirée. Ensuite, nous avons traité l'échantillon dans un milieu légèrement acide pour éliminer tout excès de Fe<sup>3+</sup> produit lors de la transformation de la magnétite en maghémite. Une suspension de 3 g/L de nano- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans DIW a été préparée. Le pH de cette suspension a été ajusté à 3 en utilisant 0,10 M du HNO<sub>3</sub> et maintenu la solution pendant au moins 5 minutes à ce pH. Ensuite, nous avons augmenté la température, sous agitation magnétique (300-400 tr / min), jusqu'à 90 °C pendant 30 min. Enfin, nous avons filtré, lavé avec DIW et séché à l'air les nanoparticules adsorbant Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisés [136].

#### 4.3.6.2 Caractérisation de nanoparticules d'oxyde de fer magnétite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

##### 4.3.6.2 .1 Diffraction des rayons X (RDX)

Les structures et les tailles des cristallites de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été déterminées en utilisant un système de diffraction à usages multiples Ultima III (Rigaku Corp., The Wood lands, TX) avec un rayonnement Cu Ka opérant à 40 kV et 44 mA et avec goniomètre à  $\theta$ -2 $\theta$ . les tailles des cristallites ont été déterminées à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer (équation 4.7) [92] mise en œuvre dans le logiciel commercial JADE [4][137] (fourni avec le diffractomètre), en calculant la largeur à mi-hauteur, full width at half-maximum (FWHM) des pics correspondant.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.7)$$

Où  $k = 0,9$  est la constante de Scherrer.

$\lambda = 0,154$  nm est la longueur d'onde des rayons X.

$\theta$  est l'angle de diffraction en degrés, et  $\beta$  est la largeur du pic à la hauteur demi-maximale du pic.

##### 4.3.6.2.2 Propriétés texturales

Les surfaces et les distributions des tailles des pores des nanoparticules préparées ont été mesurées à l'aide des méthodes de Brunauer-Emmett-Teller (BET). En effectuant une physisorption d'azote à 77 K et en utilisant un analyseur de porosité et de surface spécifique Tri Star II 3020 (Micro-meritics Instrument Corporation, Norcross, GA). Les échantillons ont été dégazés à 423 K sous flux de N<sub>2</sub> pendant une nuit avant l'analyse pour éliminer toute humidité existante. Les surfaces spécifiques ont été calculées en utilisant l'équation BET selon l'équation 4.8 [137].

$$d = \frac{6000}{(SA * \rho_{mag})} \quad (4.8)$$

Où  $d$  est la taille de particule en nm,  $SA$  est la surface spécifique mesurée expérimentalement, et  $\rho_{\text{mag}}$  est la densité de magnétite ( $4.9 \text{ g/cm}^3$ ) [138].

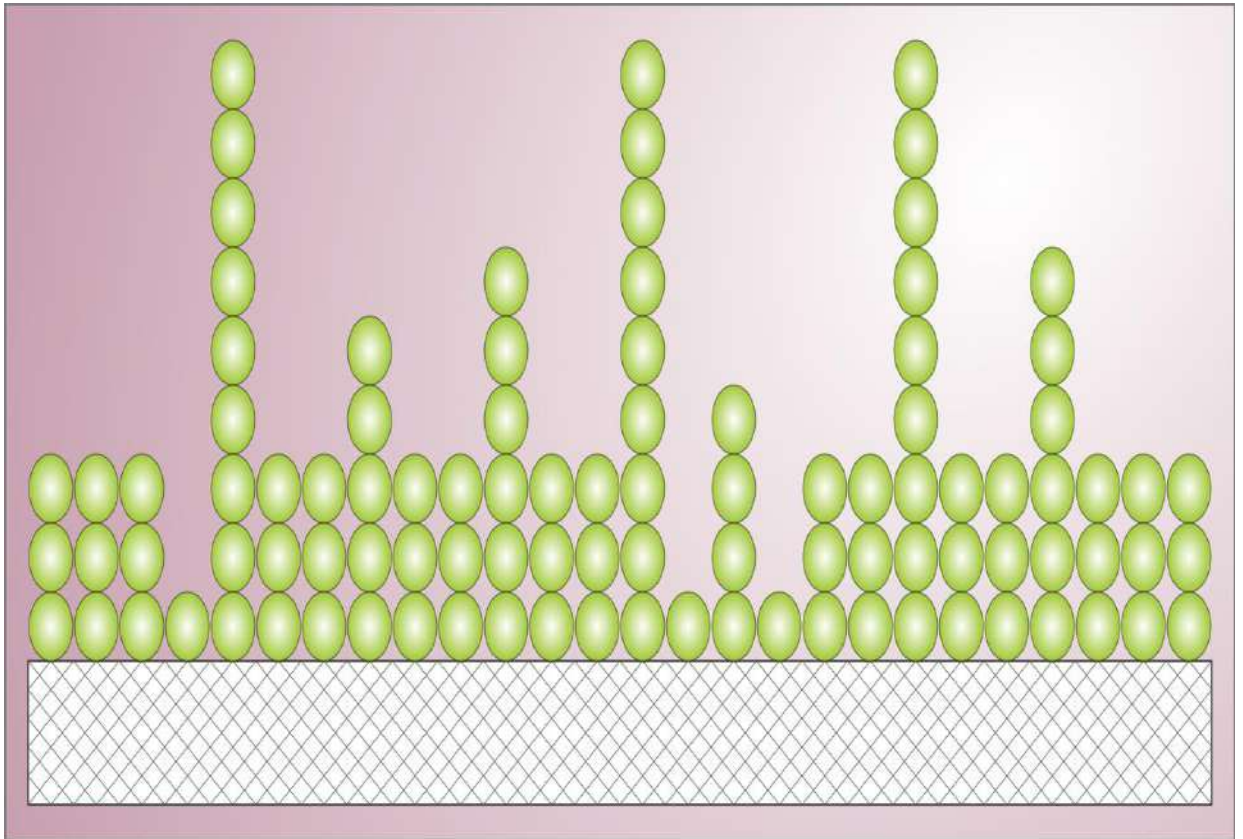
La théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) est une théorie qui a pour but d'expliquer l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide. Depuis 1914, le modèle utilisé était la théorie de Langmuir qui aboutissait à une relation très simple entre la quantité adsorbée et la concentration d'adsorbat dans la phase gazeuse [138]. L'hypothèse majeure de cette théorie était que l'adsorption se fait sous la forme d'une monocouche de molécules adsorbées sur la surface de l'adsorbant. Dans le cas de la physisorption de molécules ayant une faible interaction avec l'adsorbant, il apparaît évident qu'il était nécessaire de prendre en compte la formation d'une multicouche de molécules adsorbées.

En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller publient pour la première fois un article présentant une extension de la théorie de Langmuir à une adsorption multicouche [139]. Le principe est d'appliquer la méthode de Langmuir à chacune des couches de molécules adsorbées. Brunauer et ses co-auteurs aboutissent à l'équation suivante :

$$v = V_{\text{mono}} \times c \frac{P_A/P_{A,\text{sat}}}{(1 - P_A/P_{A,\text{sat}})(1 - P_A/P_{A,\text{sat}} + c \times P_A/P_{A,\text{sat}})} \quad (4.9)$$

Dans laquelle  $P_A$  est la pression partielle d'adsorbat à l'équilibre,  $P_{A,\text{sat}}$  est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience,  $v$  est le volume de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant et  $V_{\text{mono}}$  est le volume correspondant à une monocouche de molécules adsorbées.  $C$ 'est la constante BET qui est caractéristique de l'interaction entre l'adsorbat et

l'adsorbant. Cette théorie est devenue la base de la méthode standard pour la mesure de la surface spécifique, que l'on nomme très souvent méthode BET[140]. Les surfaces externes ont été obtenues par la méthode du t-plot.

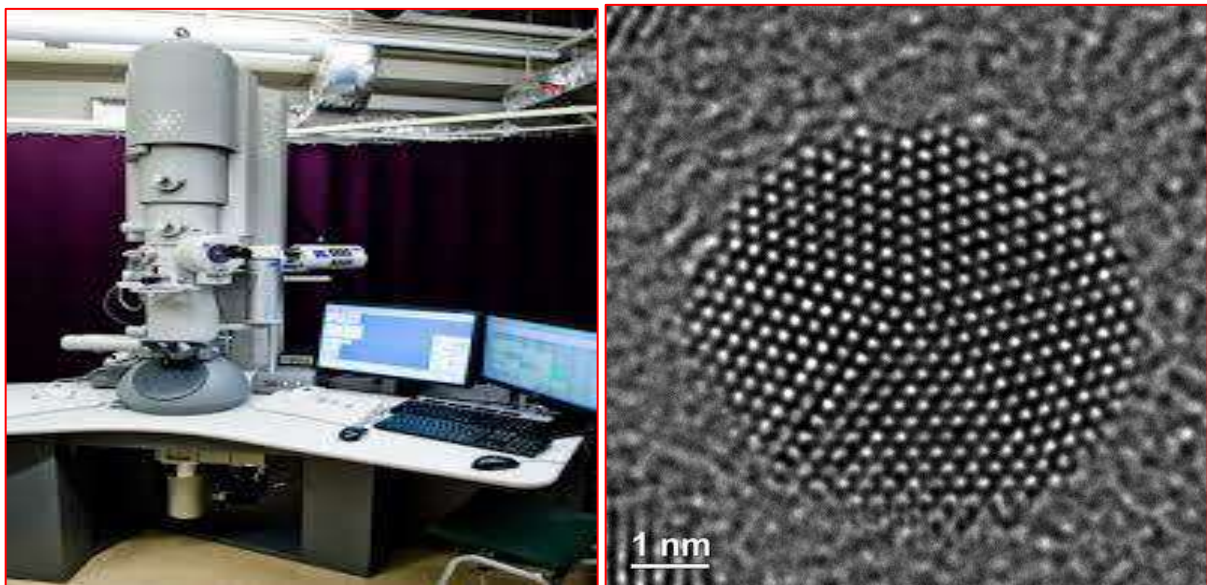


**Figure 4.12** Modèle BET d'adsorption multicouche, c'est-à-dire distribution aléatoire de sites couverts par une, deux, trois, etc. molécules d'adsorbat.

#### 4.3.6.2.3 Microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM).

La microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) (ou HREM) est un mode d'imagerie du microscope électronique à transmission (TEM) qui permet l'imagerie directe de la structure atomique de l'échantillon. HRTEM est un outil puissant pour étudier les propriétés des matériaux à l'échelle atomique, tels que les semi-conducteurs, les métaux, les nanoparticules et le carbone (par exemple, graphène, nanotubes de carbone). Alors que HRTEM est souvent utilisé pour désigner le balayage TEM haute résolution (STEM, la plupart du temps dans le mode de champ sombre annulaire à angle élevé), il décrit principalement l'imagerie d'un objet en enregistrant la distribution d'amplitude spatiale 2D dans le plan image, par analogie à un microscope optique "classique". Pour la désambiguïsation, la technique est également souvent appelée TEM à contraste de phase. À l'heure actuelle, la résolution de point la plus élevée réalisée en contraste de phase TEM est d'environ 0,5 ångströms (0,050 nm). À ces petites échelles, les atomes individuels d'un cristal et ses défauts peuvent être résolus. Pour les cristaux tridimensionnels, il peut être nécessaire de combiner plusieurs vues, prises sous aux différents angles, dans une carte 3D. Cette technique s'appelle la cristallographie électronique. L'une des difficultés avec HRTEM est que la formation de l'image repose sur le contraste de phase. En imagerie à contraste de phase, le contraste n'est pas nécessairement intuitivement interprétable, car l'image est influencée par les aberrations des lentilles d'imagerie dans le microscope. Les contributions les plus importantes pour les instruments non corrigés proviennent généralement de la défocalisation et de l'astigmatisme. Ce dernier peut être estimé à partir de ce que l'on appelle le motif de cycle Thon apparaissant dans le module de transformée de Fourier d'une image d'un mince film amorphe.

Les images en microscopie électronique à transmission pour les nanoparticules ont été obtenues via FEI Tecnai F20 FEG TEM (Fig 4.13) en utilisant une tension d'accélération de 200 kV pour analyser la morphologie des nanoparticules. Cette technique fournit une imagerie en espace réel à résolution atomique pour les nanoparticules. Environ 0,5 mg de l'échantillon a été dispersé dans 1 ml d'éthanol pur et agité pendant environ 10 minutes pour s'assurer que l'échantillon était complètement suspendu. Ensuite, une goutte de la solution a été déposée sur le porte-échantillon par une pipette. Une fois l'éthanol évaporé, la poudre a été placée sur le support de grille et est devenue prête pour l'imagerie. Une grille de carbone HRTEM a été utilisée pour soutenir l'échantillon.



**Figure 4.13** microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM)

### 4.3.6.3 Adsorption d'asphaltenes sur des nanoparticules d'oxyde de fer

#### 4.3.6.3.1 Expériences d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été réalisées à une température de 25 °C en préparant des solutions d'asphaltenes dissous dans du toluène à différentes concentrations initiales. Tous les expériences d'adsorption ont été réalisées à un ratio 1:10 (L / g) de solution d'asphaltenes / masse des nanoparticules. Les flacons ont été scellés pour éviter l'évaporation du toluène. On a laissé l'adsorption se faire en agitant les flacons pendant 24 h sur un agitateur Wrist Action (Burrel, modèle 75-BB) pour s'assurer que l'équilibre était atteint. Ensuite, les nanoparticules contenant des asphaltenes ont été séparées par centrifugation à 5000 tr / min pendant 30 minutes. Les concentrations des nanoparticules dans le surnageant ont été évaluées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis (Nicolet Evolution 100, Thermo Instruments Canada, Inc., Mississauga, Ontario, Canada). La courbe d'étalonnage a été construite à une longueur d'onde de 298 nm. Le solvant toluène, identique à celui utilisé pour la préparation de la solution modèle a été utilisé comme le blanc. Les expériences sélectionnées ont été répétées deux fois, pour confirmer leur reproductibilité. La quantité adsorbée d'asphaltenes n-C7, ( $\text{mg} / \text{m}^2$ ), a été calculé sur la base de l'analyse du bilan massique, comme indiqué dans l'équation (4.10)

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{S_A m} \quad (4.10)$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale d'asphaltenes n-C7 en solution (mg/L),  $C_e$  est la concentration à l'équilibre des asphaltenes n-C7 dans le surnageant (mg/L),  $V$  est le volume de solution (L),  $S_A$  est la surface BET des nanoparticules de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  préparées ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), et  $m$  est la masse des nanoparticules (g).

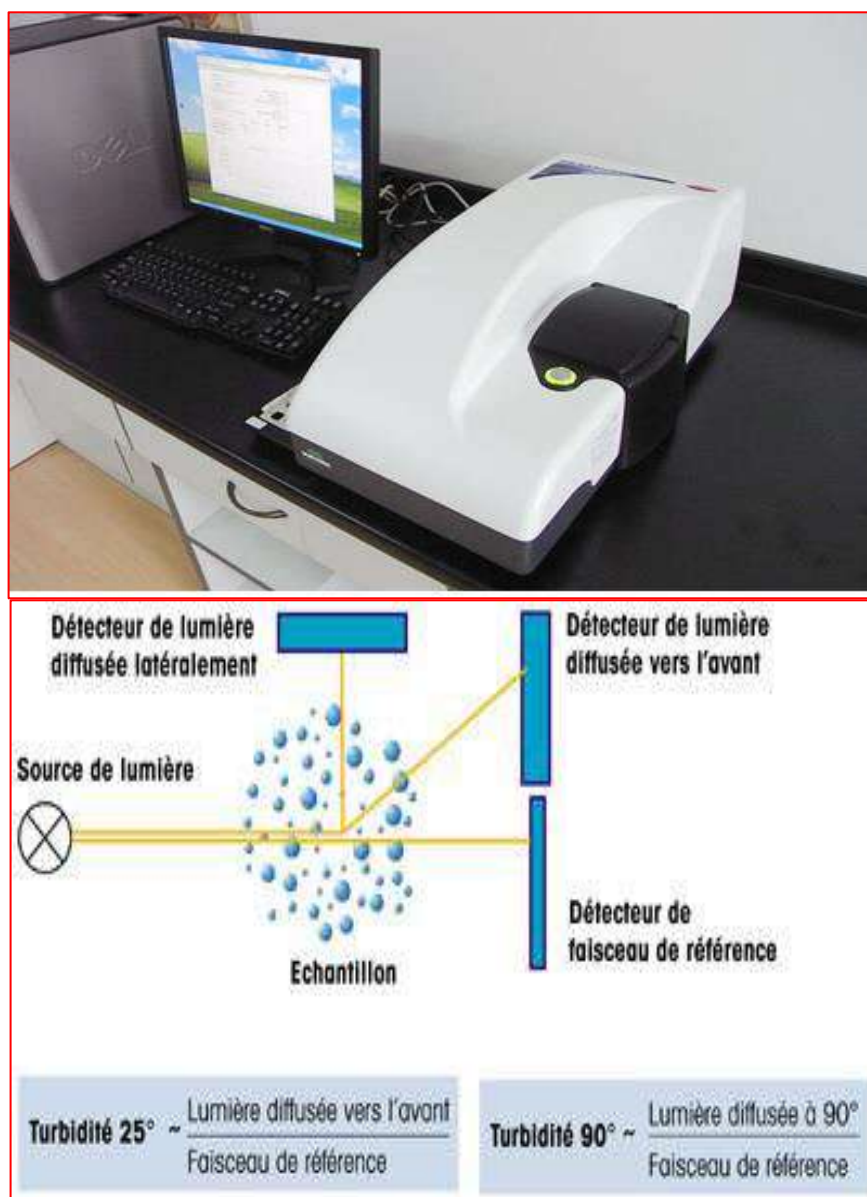
#### 4.3.7 Cinétique d'agrégation des asphaltènes

Il est bien connu que lorsqu'un solvant de floculation, tel que le n-heptane, est ajouté à une solution d'asphaltènes, un état stationnaire sera atteint après les équilibres des processus d'agrégation et de fragmentation des particules [141]. Par conséquent, une quantité désirée d'asphaltènes n-C7 est ajoutée au toluène et agitée magnétiquement pendant 1 heure à 300 tr/min. Ensuite, du n-heptane dans les proportions de 20 v/ v % (Heptol 20) est ajouté aux solutions pour obtenir une concentration fixe de 800 mg/L d'asphaltènes n-C7. On s'attend à ce que la taille des asphaltènes augmente lorsque la quantité de n-heptane s'élève [142][143]. Immédiatement, les solutions sont agitées magnétiquement à une vitesse de cisaillement fixe de 300 tr / min, et des aliquotes sont prélevées pour obtenir la taille moyenne des agrégats d'asphaltènes à un moment souhaité. Les mesures DLS pour les expériences sur la cinétique d'agrégation des asphaltènes ont été effectuées en utilisant un nanoplus-3 de Micromeritics (Norcross, ATL) réglé à une température désirée et équipé d'une cellule de verre de 0,9 mL [120][144]. La taille moyenne des particules des asphaltènes a été mesurée jusqu'à l'obtention d'un état stable. L'angle de diffusion varie en fonction du solvant utilisé pour optimiser l'intensité de la floculation de la lumière diffusante. Le diamètre agrégé moyen des asphaltènes  $d_{asp}$  (diamètre hydrodynamique) est obtenu à partir de l'équation de Stokes-Einstein, comme suit :

$$d_{asp} = \frac{k_b T}{3\eta \pi D_a} \quad (4.11)$$

Où  $k_b$  ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2\text{kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ) est la constante de Boltzmann,  $T$  (K) est la température,  $\eta$  (Cross, n ° 1370) est la viscosité du milieu, et  $D_a$  ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) est le coefficient de diffusion des particules. De plus, pour évaluer l'inhibition de l'agrégation des asphaltènes en utilisant des

nanoparticules, la procédure a été répétée en présence des nanomatériaux sélectionnés avec une dose de 10 g/L de solution. La dose de nanoparticules a été choisie pour permettre la décantation du surnageant pour des mesures précises de l'agrégation des asphaltènes en minimisant le risque de bruit dû aux nanoparticules en suspension.



**Figure 4.14** Principe de diffusion dynamique de la lumière

## Chapitre 5 : Résultats et discussions

### 5.1 Introduction

Les six puits étudiés posent des problèmes de dépôt d'asphaltenes. Ils ont subi plusieurs opérations de traitement avec des différents solvants offerts par des entreprises étrangères ou de reformat pur qui appartient à Sonatrach. L'efficacité de ces produits est limitée par le temps. L'historique de production de ces puits, les différents DATA de pression, volume et température (PVT), les opérations effectuées pour stimuler ces puits et les caractéristiques géologiques sont illustrées dans l'annexe 03.

Après l'extraction des asphaltenes à partir de ces puits, les analyses FTIR et élémentaires ont été réalisées pour caractériser ces six échantillons, qui ont été dissous dans le toluène. Nous avons constaté que ces asphaltenes extraits sont partiellement dissous dans le toluène (asphaltenes solubles) et environ 50% sont des parties insolubles dans ce solvant (asphaltenes insolubles). Une série d'analyses tel que EA, FTIR, TGA et XRD ont été effectuées sur les parties (Original, Soluble et insoluble) de l'un des échantillons précédent (l'échantillon a) pour identifier la structure chimique qui représente la partie la plus important dans le comportement des asphaltenes en cours des opérations de récupération et transport des hydrocarbures. D'autre part les analyses XRD, BET et HRTEM ont été appliquées pour caractériser les nanoparticules utilisés dans l'adsorption. Tous les résultats obtenus et leurs interprétations sont discutés dans ce chapitre.

### 5.2 Caractérisation des six échantillons d'asphaltenes

#### 5.2.1 Analyse élémentaire (EA)

Les résultats de l'analyse C, H, N, des six fractions d'asphaltenes, données dans le tableau 5.1, montrent que les asphaltenes sont constitués principalement de carbone et d'hydrogène. Les

valeurs de rapport atomique H/C pour les trois échantillons **a**, **c** et **d** sont proche de 1. Les valeurs de H/C sont considérés comme un indicateur de degré d'aromaticité pour les échantillons d'asphaltenes précipités. Le rapport atomique H/C à une valeur proche de 1 dans ce cas les asphaltenes indiquent un caractère fortement aromatique[22]. La plus grande valeur du rapport H/C observée pour l'échantillon **e** (H/C = 1,56) indique que cette fraction est moins aromatique que les cinq autres fractions restantes[5][12]. L'échantillon **a** a une valeur plus faible de H/C (H/C=0.80), en comparaison avec les autres échantillons. Cela indique déjà que cette échantillon a une grande aromaticité en comparaison par les autres échantillons **b**, **c**, **d** et **e**. La teneur en azote est généralement de 0.07 à 1.24 %.

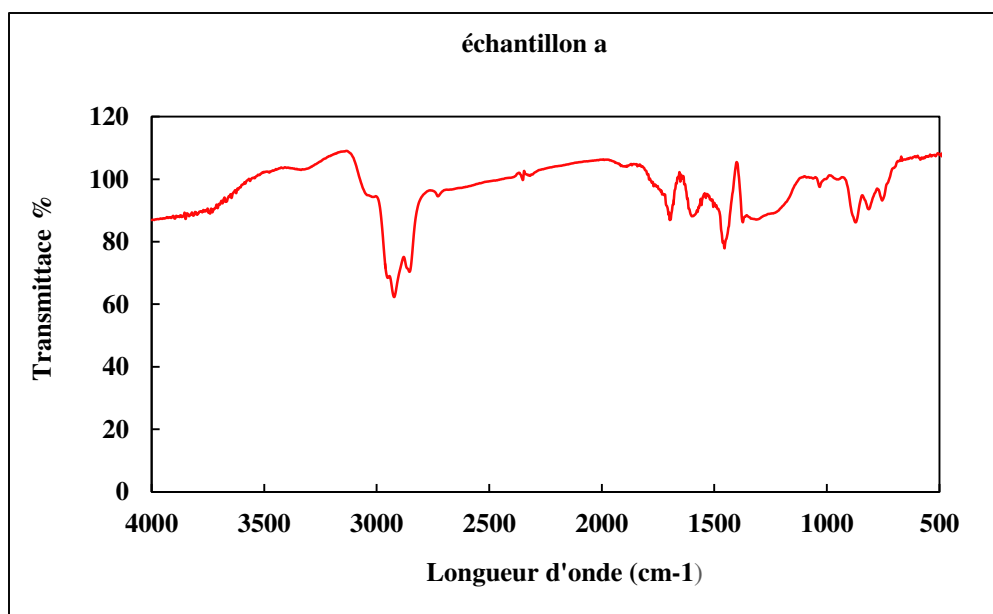
**Tableau 5. 1.** Analyse élémentaire des six échantillons d'asphaltenes

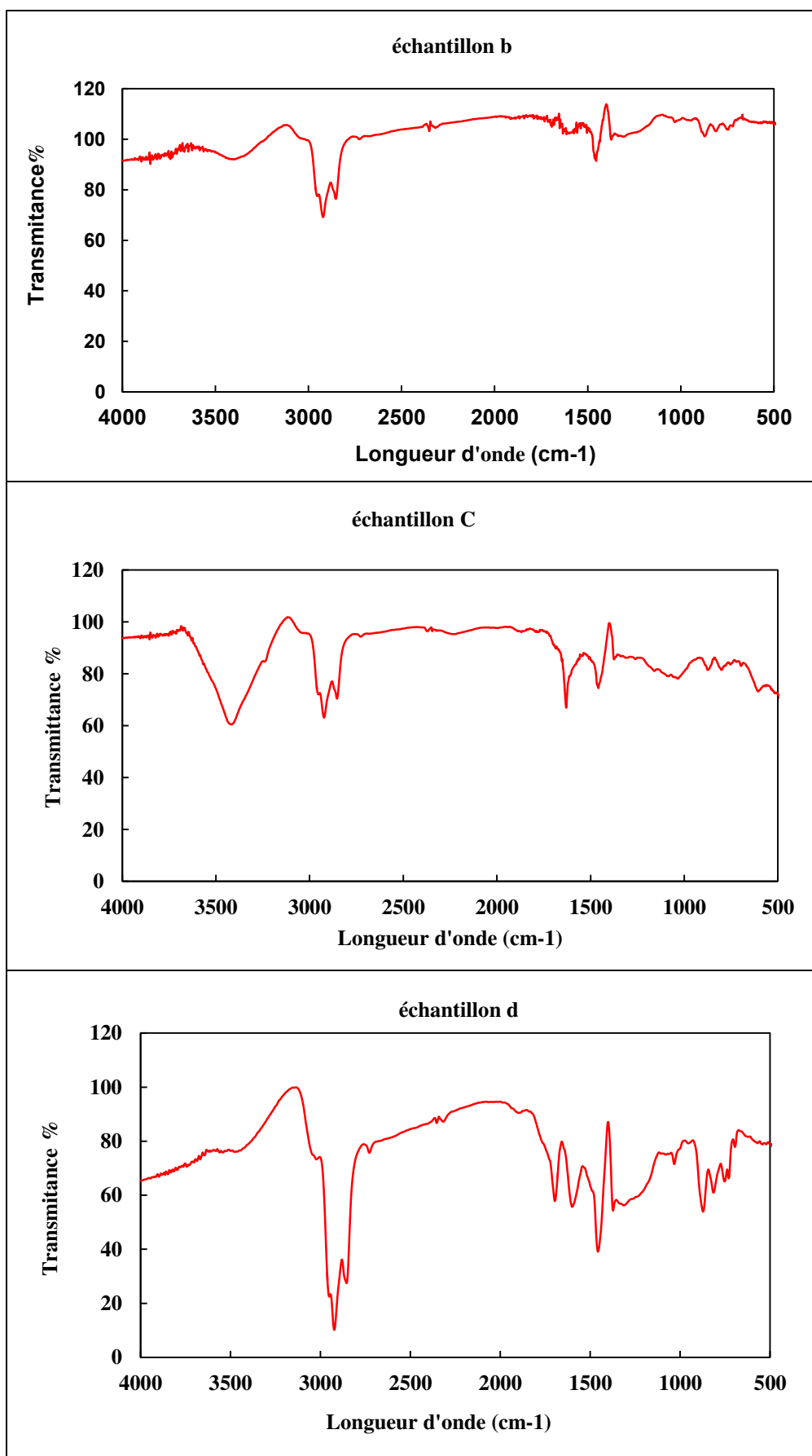
Contenu des éléments (en %)	Échantillons a	Échantillons b	Échantillons c	Échantillons d	Échantillons e	Échantillons f
C	88.85	83.86	9.12	88.63	15.92	34.38
H	5.93	9.35	0.77	6.31	2.04	3.90
N	1.24	0.40	0.07	0.36	0.07	0.21
H/C	<b>0.8</b>	<b>1.339</b>	<b>1.03</b>	<b>0.85</b>	<b>1.56</b>	<b>1.36</b>

### 5.2.2 Analyse spectrale FT-IR

La figure 5.1 montre une comparaison entre les spectres infrarouges des asphaltenes extraits de l'huile légère de Hassi Messaoud. Les pics des échantillons a, b et c ont montré des intensités moyennes et faibles, tandis que dans les autres échantillons (d, e et f) sont forts et faibles. De plus, une forme large spéciale a été présentée dans les échantillons c et f. Les spectres des échantillons a, b et d sont similaires aux spectres décrits dans la littérature[5][12][13]. L'échantillon f est très différent en comparaison de tous les échantillons. Il

est clair d'après les figures que les groupes aliphatiques et aromatiques sont présentés avec d'autres groupes fonctionnels tels que carboxyle et sulfoxyde. Les liaisons d'étirement aliphatiques devraient apparaître dans la région entre 2852 et 2935  $\text{cm}^{-1}$  avec une forte intensité pour les échantillons d, e et f alors qu'elle était moyenne dans les échantillons restants. Les liaisons de déformation ont été identifiées entre 1370 et 1375  $\text{cm}^{-1}$ [5][12] Dans la région aromatique, la déformation de C-H pliant dans tous les échantillons a été assignée entre 717 et 873  $\text{cm}^{-1}$  où l'étirement C-H aromatique se manifestes avec des bandes faibles à 3040  $\text{cm}^{-1}$ . Une bande large a été enregistrée pour les échantillons c et f à 3404  $\text{cm}^{-1}$ , indiquant une présence importante de groupes N-H et O-H. Les étirements d'amine N-H et O-H sont également identifiés à 3392 et 3332  $\text{cm}^{-1}$  pour les échantillons b et e. La présence de C = O carbonyle étirement entre 1685 et 1791  $\text{cm}^{-1}$  pour tous les échantillons, cependant, il est difficile à voir dans l'échantillon c, en outre, l'étirement aromatique C = C à 1590 et 1597  $\text{cm}^{-1}$  a été assigné dans l'échantillon a et d respectivement, alors qu'il n'a pas été enregistré dans d'autres échantillons. La présence spéciale d'éthers aliphatiques en C-O à 1178  $\text{cm}^{-1}$  a été mise en évidence dans l'échantillon e et f. enfin, un groupe sulfoxyde est assigné à 1030  $\text{cm}^{-1}$  pour tous les échantillons, sauf dans l'échantillon e.





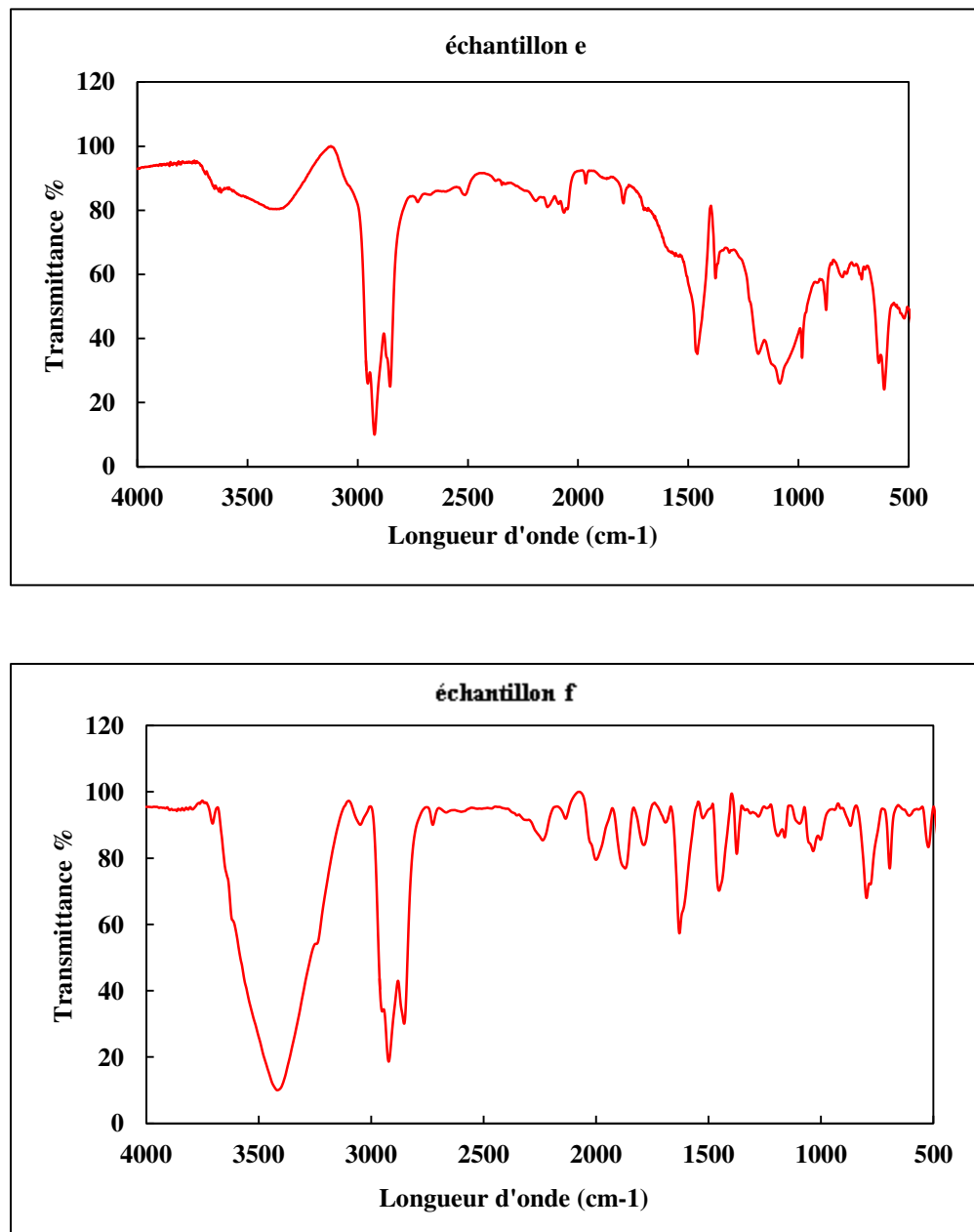


Figure 5.1 Spectres FTIR pour les six échantillons des asphaltènes.

### 5.3. Caractérisation de l'échantillon a

L'échantillon **a** a été dissous dans du toluène, les trois parties (originale, soluble et insoluble) ont été caractérisées par des techniques d'analyse élémentaire, FTIR, XRD et TGA.

#### 5.3.1 Analyse élémentaire

Le tableau 5.2 montre la quantification des hydrocarbures (C et H) et des hétéroatomes (N, S et O) pour les trois échantillons d'asphaltenes (trois parties : originale, soluble et insoluble de l'échantillon **a**). La plus grande valeur du rapport molaire H/C a été enregistrée dans l'échantillon (AS)<sub>S</sub>, cette valeur signifie que cet échantillon a une aromaticité inférieure à celle de (AS)<sub>R</sub> et (AS)<sub>NS</sub> [12][16]. D'autres parts, la valeur élevée du rapport H/C fait référence aux chaînes aliphatiques plus longues dans les échantillons d'asphaltenes, comme indiqué dans la littérature.[145] La polarité élevée a été observée dans (AS)<sub>NS</sub>, car cet échantillon a un plus grand nombre d'hétéroatomes que les deux échantillons restants.[5] Une petite différence dans la teneur en C et H a été observée dans les trois échantillons, tandis qu'une grande quantité de soufre a été enregistrée dans l'échantillon de (AS)<sub>OR</sub>. La structure des asphaltenes plus riche en hétéroatomes lorsque le rapport atomique O/C, S/C, et ou N/C élevé. Ainsi, les premiers agrégats qui flocculent sont les plus condensés et les plus riches en hétéroatomes. [11]. Behar et Vandembroucke[146] ont utilisé une pyrolyse ouverte à 600 ° C. Les premiers agrégats flocculent ont une structure polycondensée étendue (faible H / C). Ces agrégats ont une plus grande quantité d'atomes d'oxygène sur leur périphérie que les agrégats de la fraction soluble[147]. Sur la base de l'analyse élémentaire, on peut conclure que les asphaltenes algériens ont une plus faible teneur en soufre et une plus grande valeur du rapport H/C par rapport aux autres types d'asphaltenes tels que le Canada, l'Iran, l'Irak et le Koweït (tableau 5.3).

**Tableau 5. 2** Analyse élémentaire des trois échantillons d'asphaltenes.

Contenu des éléments (en %)	Types d'asphaltenes		
	(AS) <sub>OR</sub>	(AS) <sub>NS</sub>	(AS) <sub>S</sub>
<b>C</b>	88.85 ±0.12	86.24 ±1.02	89.13
<b>H</b>	5.93 ±0.03	5.17 ±0.33	6.58
<b>N</b>	1.24 ±0.02	1.07 ±0.02	0.44
<b>S</b>	1.80 ±0.36	1.29 ±0.03	1.15
<b>O*</b>	2.18	6.23	2.7
<b>Hétéroatomes totaux **</b>	5.22	8.59	4.29
<b>H/C</b>	0.80	0.71	0.88

\*Par différence (100% -(C+H+N+S) %).

\*\*Hétéroatomes totaux = O+S+N.

**Tableau 5.3.** Analyse élémentaire des asphaltenes algériens par rapport aux autres asphaltenes.

l'Origine des asphaltenes	Contenu des éléments (wt%)					
	C	H	N	S	O	H/C
<b>Notre travail</b>	88.85	5.93	1.24	1.8	2.18	0.8
<b>Algérie[5]</b>	87.40	7.10	1.50	2.10	1.90	0.97
<b>Algérie[11]</b>	84.3	7.50	0.70	0.40	7.10	1.07
<b>Canada [11]</b>	78.40	7.60	1.40	8.00	4.60	1.16
<b>Iran [11]</b>	84.20	7.00	1.60	5.80	1.40	1.00
<b>Irak[11]</b>	80.70	7.10	0.90	9.80	1.50	1.06
<b>Koweït[11]</b>	82.00	7.30	1.00	7.80	1.90	1.07

### 5.3.2 Analyse spectrale FT-IR

Une analyse FTIR a été réalisée pour les asphaltènes originaux, insolubles et soluble pour stimuler la structure chimique et les fonctionnalités présentes dans ces échantillons. Les spectres IR des trois échantillons d'asphaltènes sont présentés à la figure 5.2. Il ressort de la figure la présence des fonctions hydrocarbonées, à savoir des alkyles ( $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ ) et des aromatiques ( $3050$  et  $950-750\text{ cm}^{-1}$ ) observées pour les trois échantillons. Cependant, une différence significative des intensités a été observée. Pour les asphaltènes d'origine, dans la région aliphatique, la présence de l'étirement asymétrique et symétrique C-H ( $-\text{CH}_3$ ,  $=\text{CH}_2$  et  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) peut être attribuée dans la région de  $2852-2935\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations de flexion de -C-H ont été confirmées à  $1375-1377\text{ cm}^{-1}$  [5][12]. Dans la région aromatique, la présence de vibrations C-H hors-plan dans les aromatiques a été assignée entre  $717$  et  $873\text{ cm}^{-1}$ . La vibration d'étirement aromatique C = C correspondante apparaît près de  $1614\text{ cm}^{-1}$  tandis que l'étirement aromatique C-H se présente dans la bande faible à  $3040\text{ cm}^{-1}$ . D'autre part, la présence importante des fonctionnalités N-H et -OH ont été enregistrées dans les larges bandes couvrant à  $3320$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. La présence de C=O carbonyle d'étirement est montrée par la présence de la bande  $1683\text{ cm}^{-1}$ . De plus, à  $1030\text{ cm}^{-1}$  est attribuée la présence du groupement sulfoxydes avec une intensité élevée, ce qui indique que l'échantillon d'origine contient une plus grande quantité de soufre que les autres échantillons d'asphaltènes, comme le confirment les résultats de l'analyse élémentaire. On peut conclure que la structure des asphaltènes d'origine est similaire à celle des asphaltènes rapportés dans la littérature.[5][11][12] De même, les spectres des échantillons d'asphaltènes solubles et insolubles sont similaires avec les asphaltènes d'origine avec une modification des intensités. Cependant, les deux larges bandes à  $3320$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  sont difficilement visibles dans les asphaltènes solubles par rapport à l'échantillon original et

insoluble. Une autre caractéristique importante des asphaltènes solubles est l'intensité moindre de la liaison sulfoxyde ( $1030\text{ cm}^{-1}$ ), cette constatation est également étayée par des résultats d'analyse élémentaire où l'échantillon d'asphaltènes solubles a la plus faible quantité de soufre par rapport à l'échantillon insoluble et original. La liaison de déformation C-H observée dans les échantillons originaux et solubles est absente dans l'échantillon insoluble. Le tableau 5.4 résume les différentes liaisons et leur bande et leur intensité pour les trois échantillons d'asphaltènes. De plus, le degré d'aromaticité et la concentration en carbonyle ont également été considérés par l'intégration des bandes à ( $3100-2770\text{ cm}^{-1}$ ), ( $1800-1630\text{ cm}^{-1}$ ) et ( $1650-1530\text{ cm}^{-1}$ ). Le rapport  $A3/A1$  indique le degré d'aromaticité dans la matrice moléculaire alors que le rapport  $A2/A3$  indique la concentration en carbonyle par unité de structure aromatique[148][149]. en effet le rapport  $A3/A1$  pour les trois échantillons d'asphaltènes est de 0.51, 0.45 et 0.71, tandis que le rapport  $A2/A3$  est de 1.25, 1.4 et 1.15 pour les échantillons  $(AS)_{OR}$ ,  $(AS)_S$  et  $(AS)_{NS}$ , respectivement. Ces résultats montrent que l'échantillon  $(AS)_{NS}$  a une aromaticité plus élevée et une concentration en carbonyle plus faible par rapport aux asphaltènes  $(AS)_R$  et  $(AS)_S$ .

L'échantillon soluble a une aromaticité inférieure et une concentration en carbonyle plus élevée que l'échantillon original. Ces résultats nous permettent de conclure que la structure des asphaltènes insolubles et solubles se sont avérées similaires aux asphaltènes d'origine avec certaines caractéristiques modifiées en raison de la contribution du degré aromatique et de l'intensité des hétéroatomes.

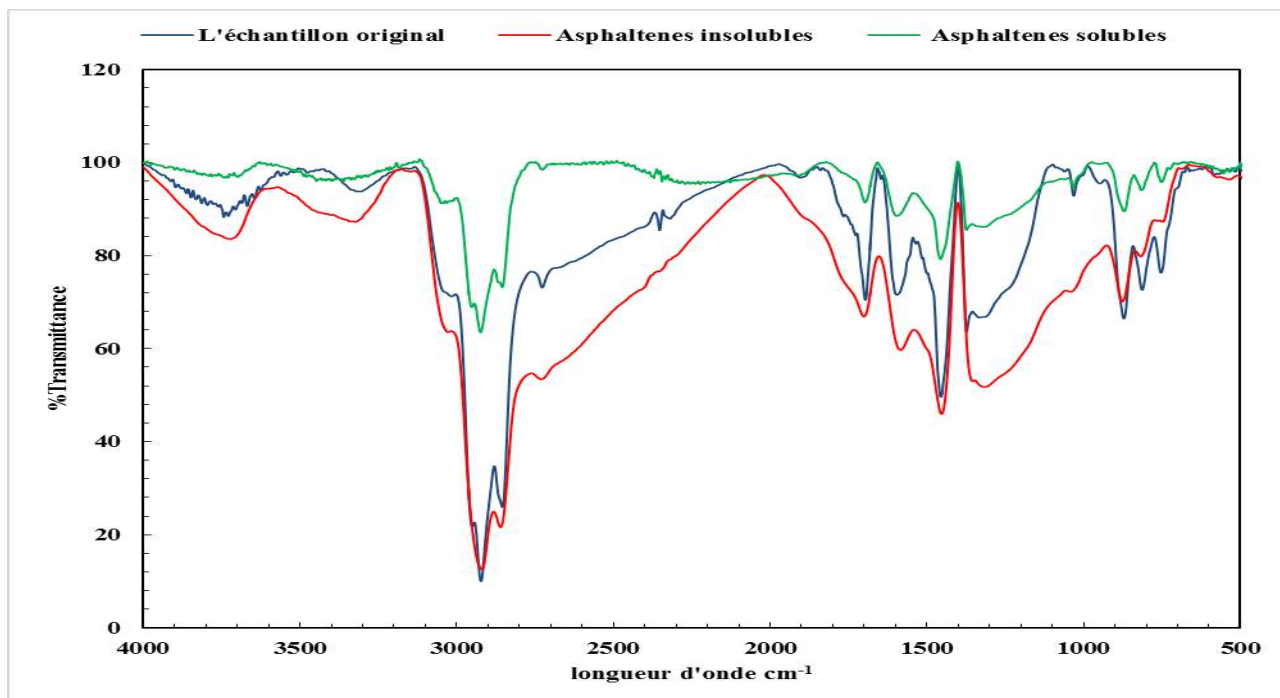


Figure 5.2 Spectres FTIR pour les asphaltènes originaux, solubles et insolubles.

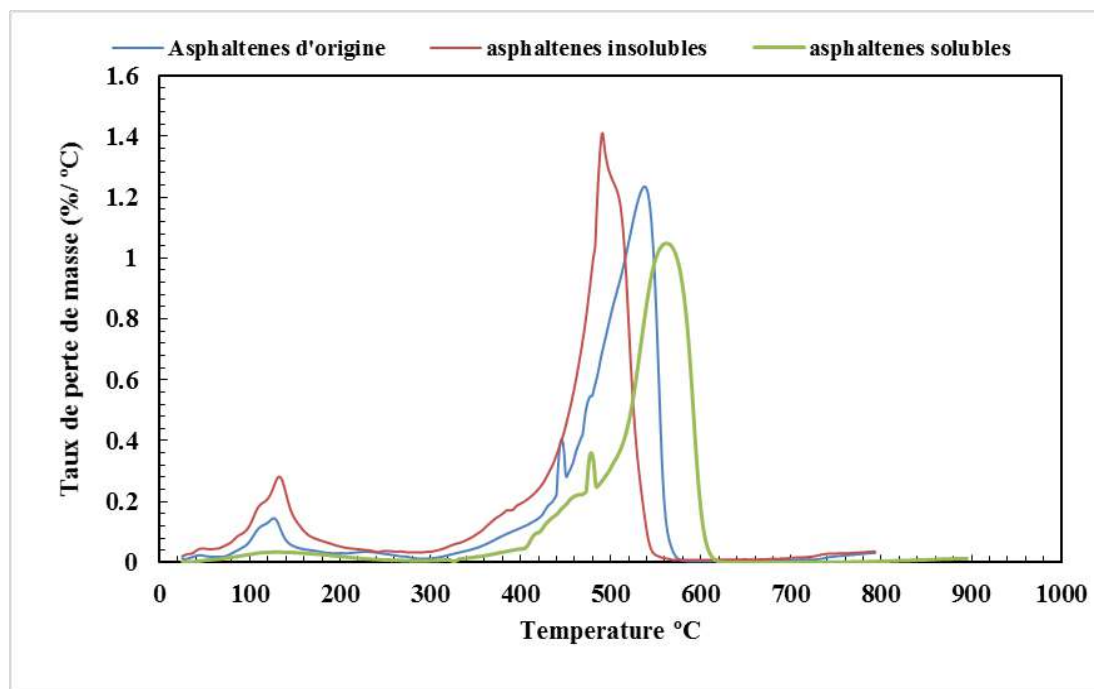
Tableau 5.4 Affectations spectrales infrarouges pour trois échantillons d'asphaltènes obtenus : fort (fo), moyen (m), faible (fa).

Fréquences d'absorption, cm-1	Asphaltènes d'origine	Asphaltènes Soluble	Asphaltènes Insoluble
<b>3100–3700</b> <b>O–H or N–H</b> <b>(stretching)</b>	3320 (fa) 3700 (m)	3400(fa)	3320 (m) 3700 (m)
<b>2800–3000</b> <b>C–H (stretching)</b>	2852-2935(fo)	2854-2922(m)	2852- 2935(fo)
<b>1600-1800 C=O</b>	1685(m)	1695(fa)	1697(m)
<b>1590–1620</b> <b>(aromatic stretching)</b>	1620(m)	1590(fa)	1590 (fa)
<b>1350-1450(C–H deformation)</b>	1375-1370 (fa)	1373(fa)	---
<b>~1000 S=O, C-S or C-N</b>	1031 (fa)	1031(fa)	1039(fa)
<b>700-900C-H (aromatic)</b>	752 (fa) 866(fa) 871(m)	750(fa) 813(fa) 869(fa)	746(fa) 815(fa) 869(m)

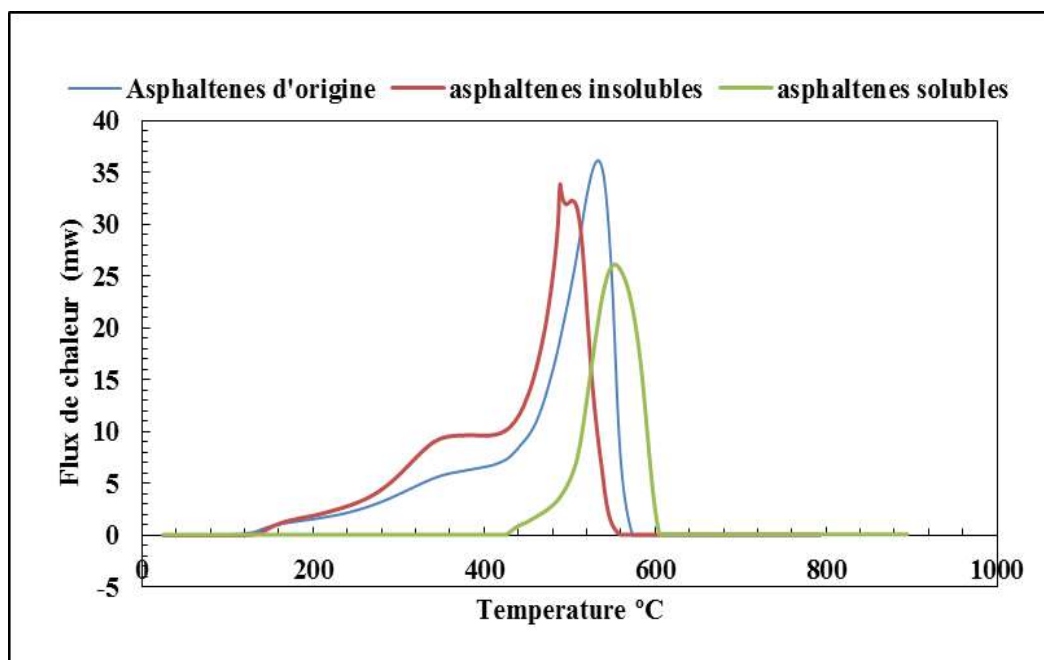
### 5.3.3 Profils TGA / DSC

La figure 5.3 montre les profils thermo-oxydatifs pour les asphaltènes originaux, solubles et insolubles sous atmosphère d'air avec un taux de chauffage de 10 °C/min. Les trois échantillons d'asphaltènes sont complètement brûlés avec une perte de poids maximum à 570 °C. De 230 à 390 °C, on observe une légère diminution du poids suivie d'une réduction rapide du poids dans une plage relativement étroite (390-470 °C). Un petit épaulement est observé à 472 °C, montrant la décomposition d'asphaltènes car il a le poids moléculaire plus élevés ou des asphaltènes très fortement associés. La décomposition totale dans l'air est atteinte à 530 °C. Le taux de profils pour la perte de masse indique que l'oxydation des asphaltènes se produit à différentes étapes (figure 5.3.a). Trois pics ont été montrés dans le profil de perte de masse pour un échantillon original au cours de ce processus thermique. La première étape commence à 30 °C et termine à 150 °C, correspondant à l'élimination de l'eau et du solvant résiduel utilisés dans l'extraction [149]. Dans la deuxième étape, l'élimination des groupes alkyle a été enregistrée entre 300 et 400 °C [150]. Un pic de perte de masse faible a été observé à 430 °C qui pourrait être attribué à la dissociation de liaisons chimiques plus faibles telles que le pont de soufre S-C et N-C [22][150]. La perte de masse maximale est détectée autour de 540 °C. A ces températures, les asphaltènes sont complètement oxydés, par conséquent, les asphaltènes ne sont pas seulement transformés en coke, mais peuvent également être convertis en produits plus légers tels que les gaz. [150][151]. Pour l'échantillon insoluble, l'oxydation s'est produite en deux étapes, le pic correspondant au taux maximum de perte de masse est plus fort et a été enregistré à 490°C. plus bas que les échantillon original et soluble. Le troisième pic observé dans les échantillons originaux et solubles à 455 et 480 °C, respectivement, n'a pas été observé dans l'échantillon insoluble. Le profil des asphaltènes solubles a confirmé que l'oxydation s'est produite en deux

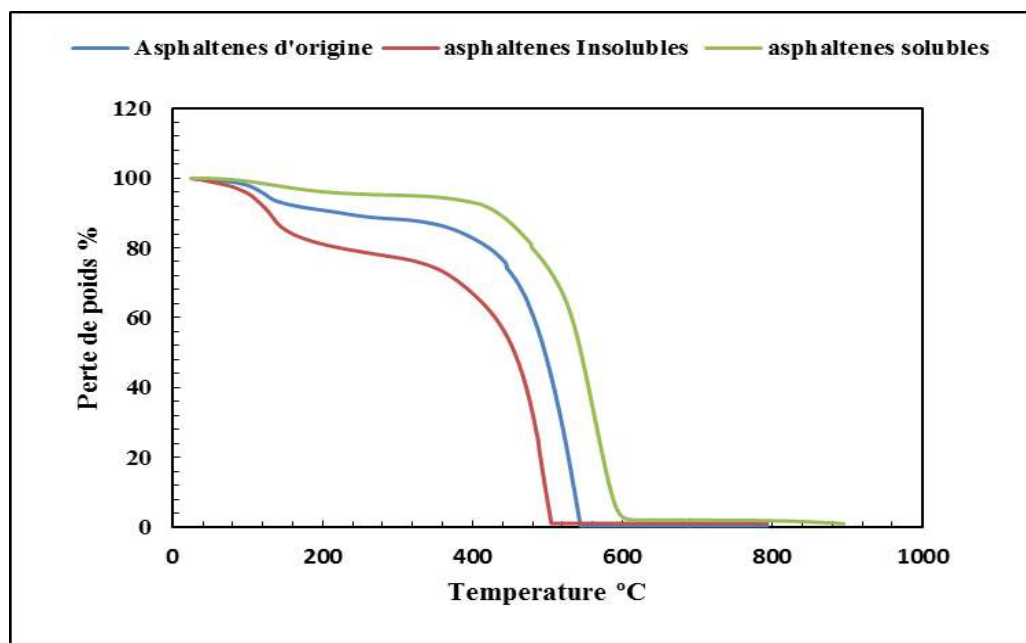
étapes, l'eau et le solvant résiduel qui ont été indiqués dans les asphaltènes d'origine et insolubles entre 30 et 150 °C ne sont pas enregistrés dans les asphaltènes solubles. Ceci était attendu parce que la méthode d'extraction pour obtenir les asphaltènes solubles peut éliminer tout l'eau et le solvant résiduel (Schéma 4.3). La dissociation de liaisons chimiques plus faibles telles que le pont de soufre S-C et N-C a été enregistrée à 480 °C comme un pic de perte de masse insignifiant, l'intensité du pic correspondant au taux maximum de perte de masse à 570 °C, l'oxydation s'est produite à une température plus élevée en comparaison avec les asphaltènes originaux et insolubles qui signifient que les asphaltènes solubles a des cycles aromatiques plus compacts et plus condensé par rapport aux autres échantillons. Les pics dans l'exotherme (figure 5.3.b) avec la perte de masse (figure 5.3.a), il est confirmé que l'oxydation de nos trois échantillons s'est produite.



(a)



(b)



(C)

**Figure 5.3** TGA-DSC de l'oxydation originale, soluble et insoluble des asphaltènes. (a) Taux de perte de masse (b) changement du flux de chaleur avec la température à une taux de chauffage de 10 °C / min. (C) perte de poids en fonction de la température.

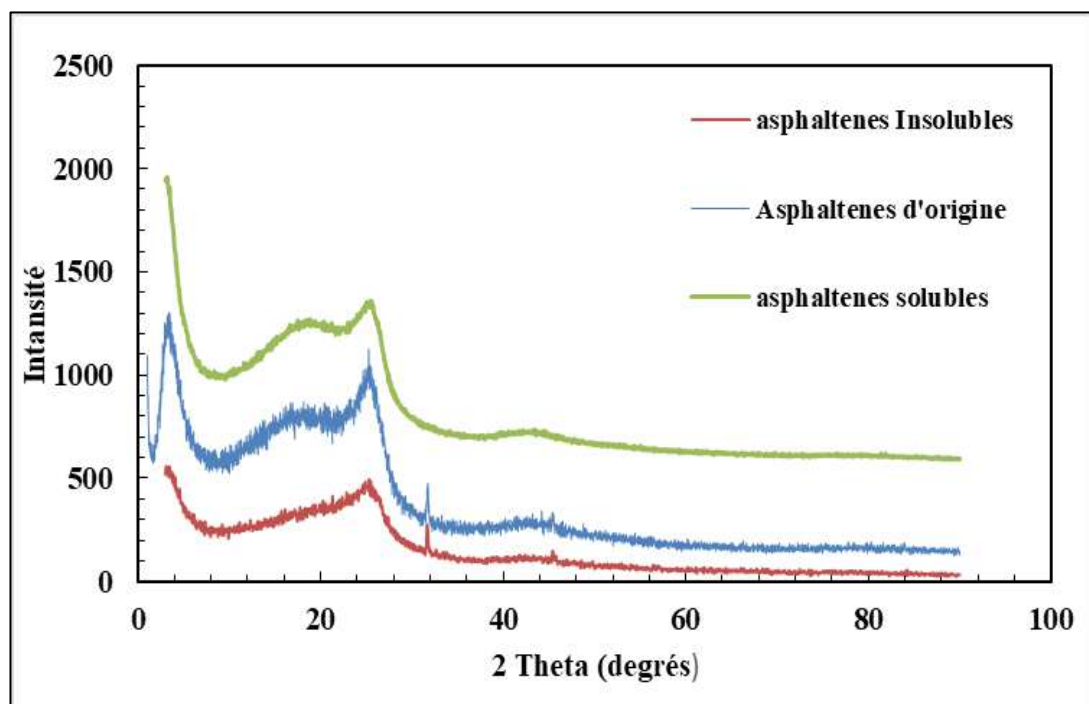
### 5.3.4 Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des asphaltènes originaux, solubles et insolubles sont montrés à la figure 5.4. Elle montre la présence cinq pics pour les asphaltènes d'origine. Une bande forte et nette (à  $2\theta = 3.42^\circ$ ) qui correspond aux chaînes aliphatiques ou à la Paraffine. Deux pics  $\gamma$  à  $2\theta = 17^\circ$  et (002) à  $2\theta = 25^\circ$  indiquent les structures saturées et aromatiques respectivement.[152]Un pic net à  $2\theta = 32^\circ$  indique la présence d'oxyde de silicium SiO<sub>2</sub>.un pic large (11) à  $2\theta = 43^\circ$  issue de la réflexion des RX par le plan de la structure aromatique [153]. Les mêmes pics ont été observées dans les asphaltènes solubles et insolubles, avec l'absence du pic à  $2\theta = 3.42^\circ$ . De plus, les paramètres d'aromaticité ( $f_a$ ) et de cristallinité ont été estimés en utilisant les équations précédentes (équations 4.1 à 4.6) et listés dans le tableau 5.5 après un ajustement [154]. Les résultats montrent que la faible aromaticité a été enregistrée dans les asphaltènes insolubles qui ont une faible valeur de ( $f_a$ ) par rapport aux asphaltènes solubles, tandis que la plus grande valeur de ( $f_a$ ) a été enregistrée dans les asphaltènes solubles. Ces observations sont analogie à celle de la littérature [152]. Ce résultat montre que l'échantillon d'asphaltènes insolubles a un cycle aromatique à courte distance [153]. Il convient de mentionner que les mesures d'aromaticité estimées à partir de la diffraction des rayons X sont en conflit avec l'aromaticité de l'analyse élémentaire et du FTIR. De plus, l'aromaticité aux rayons X est seulement rapportée à la section des cristallites de la structure

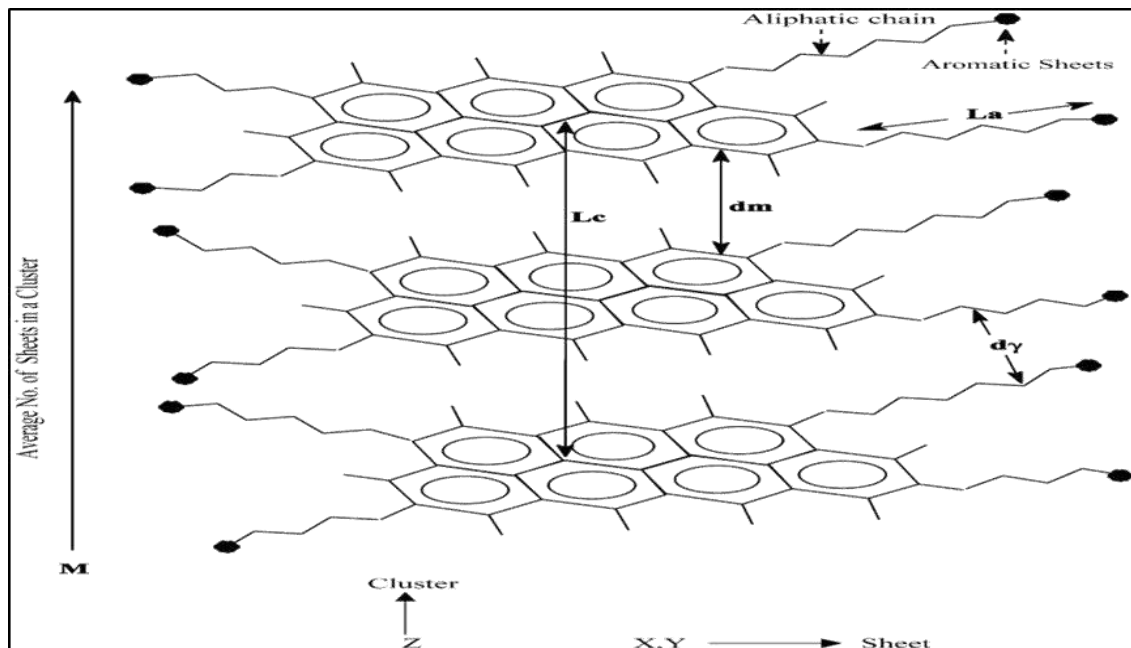
entière des asphaltènes, mais n'est pas en accord avec l'aromaticité totale estimée par RMN-C[8]

En général, l'aromaticité totale des asphaltènes a été rapportée entre 0,4 et 0,6 tandis que l'aromaticité des cristallites était inférieure à cette valeur [154]. De plus, on peut conclure que les cycles aromatiques dans les asphaltènes solubles sont plus compacts et se condensent qu'avec les asphaltènes d'origine et insolubles. Les distances des paramètres cristallites ont été présentées

dans la figure 5.5 et résumées dans le tableau 5.5, la raison de cela est due à la faible valeur de l'espacement des couches entre les feuilles aromatiques ( $d_m$ ) et à la distance entre les saturées  $d_s$  telles qu'elles sont enregistrées pour les asphaltènes solubles. Cette découverte est également confirmée par la valeur élevée de  $L_c$  dans le système aromatique des asphaltènes solubles.



**Figure 5.4** diffraction des rayons X pour les asphaltènes originaux, solubles et insolubles.



**Figure 5.5** Vue en coupe d'un modèle d'asphaltènes. (Après les références [152]et [153])

**Tableau 5.5** Paramètres d'aromaticité et de cristallinité des asphaltènes d'origine, solubles et insolubles.

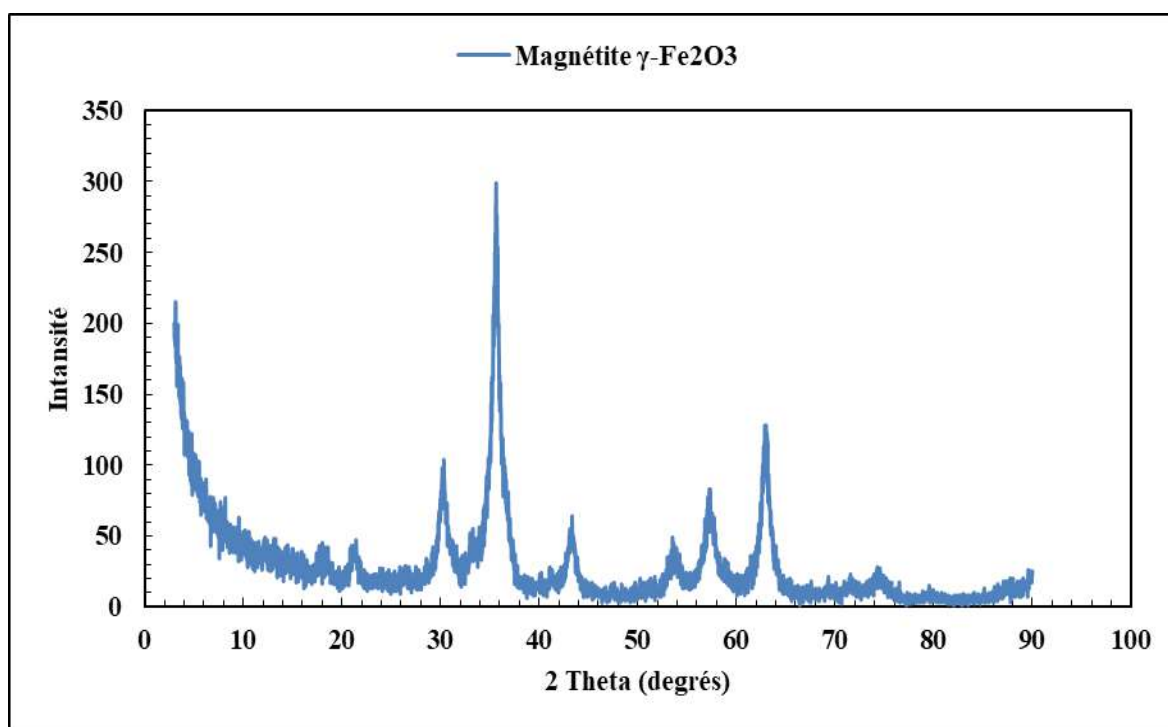
échantillons	$f_a$	$d_m(\text{Å}^\circ)$	$d\gamma$	$L_a$	$L_c$	$M$
		(Å <sup>°</sup> )				
<b>Asphaltènes d'origine</b>	0.10	3.55	5.21	21.34	41.78	12.76
<b>Asphaltènes insolubles</b>	0.048	3.76	4.92	5.63	15.29	5.05
<b>Asphaltènes solubles</b>	0.27	3.53	4.03	6.5	1.6	1.45

#### 5.4 Caractérisation des nanoparticules de $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les nanoparticules préparées ont été utilisées comme adsorbant pour toutes les expériences d'adsorption des asphaltènes. Avant toute expérience d'adsorption ou d'oxydation, la structure, la taille des particules, la surface de Brunauer-Emmett-Teller (BET) et la surface externe ont été mesurées. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.6. Aucune différence significative n'a été observée entre les surfaces obtenues par les méthodes BET et t-plot, indiquant que les nanoparticules sélectionnées n'ont pas de porosité significative et maintiennent une surface externe élevée. [88] En outre, à des fins de comparaison avec la taille des cristallites XRD mesurée une estimation de la taille des particules (en supposant des particules sphériques) a été réalisée en utilisant la surface spécifique mesurée et l'équation dérivée 4.8. La valeur obtenue pour  $d$  par cette méthode concorde bien avec celle obtenue par diffraction des rayons X, montrant que le matériau peut en effet être composé de nanoparticules de type sphérique[155]. La figure 5.6 montre la diffraction des rayons X des nanoparticules sélectionnées. L'identification du spectre confirme que le matériau est de la magnétite, tel que rapporté par le protocole de préparation La structure a été identifiée par comparaison des signaux XRD avec ceux rapportés dans la carte pdf 01-076-4113 de l'ICDD 2005 (Centre International pour les Données de Diffraction) base des données incluse dans le programme JADE V.7.5.1. (Data XRD Pattern Traitement Identification & Quantification). Comme on le voit sur la figure 5.6, les pics sont très larges indiquant aussi à très petites tailles de domaine cristallin pour le  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisé. La présence de la superstructure tétragonale ordonnée à vide dans ces nanoparticules est clairement marquée par l'apparition des faibles signaux XRD à  $2-\theta$  Cu K-alpha autour 15°, 24° et 26°.[155]

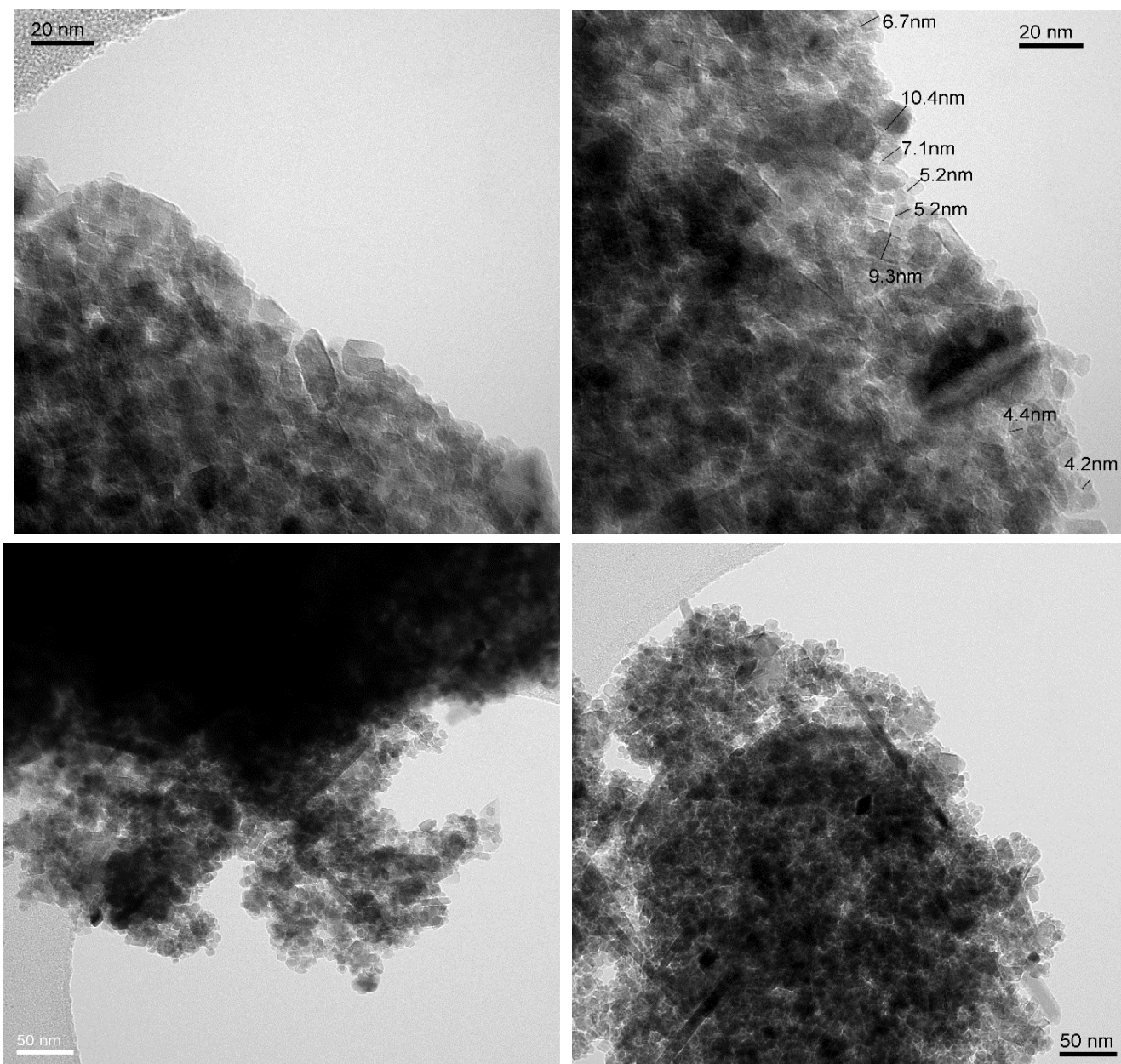
Tableau 5.6 : Caractérisations de nanosorbat  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sélectionnés.

Formule chimique de famille d'oxyde de fer.	Magnétite $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Surface spécifique mesurée BET (m <sup>2</sup> /g)	120.5339
Surface externe, t-plot (m <sup>2</sup> /g)	114.5582
Taille de cristallite mesurée aux rayons X (nm)	10±2
Taille de particule estimée en utilisant la surface BET (nm)	10.15



**Figure 5.6** Diffraction des rayons X pour la poudre de Magnétite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticules préparées.

Pour mieux comprendre la morphologie et la taille du  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisées dans ce travail, la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) a été réalisée. La figure 5.7 montre des images HRTEM qui confirment la présence des particules nanométriques de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La plupart des nanoparticules sont de forme sphérique avec un diamètre compris entre 4 et 11 nm, alors que certains sont des comprimés courts. Les grands agrégats de particules ont permis l'observation des types de morphologie et la mesure des tailles individuelles lorsque des nanoparticules autonomes ont été expulsées par le faisceau d'électrons lorsqu'on a tenté de les analyser.

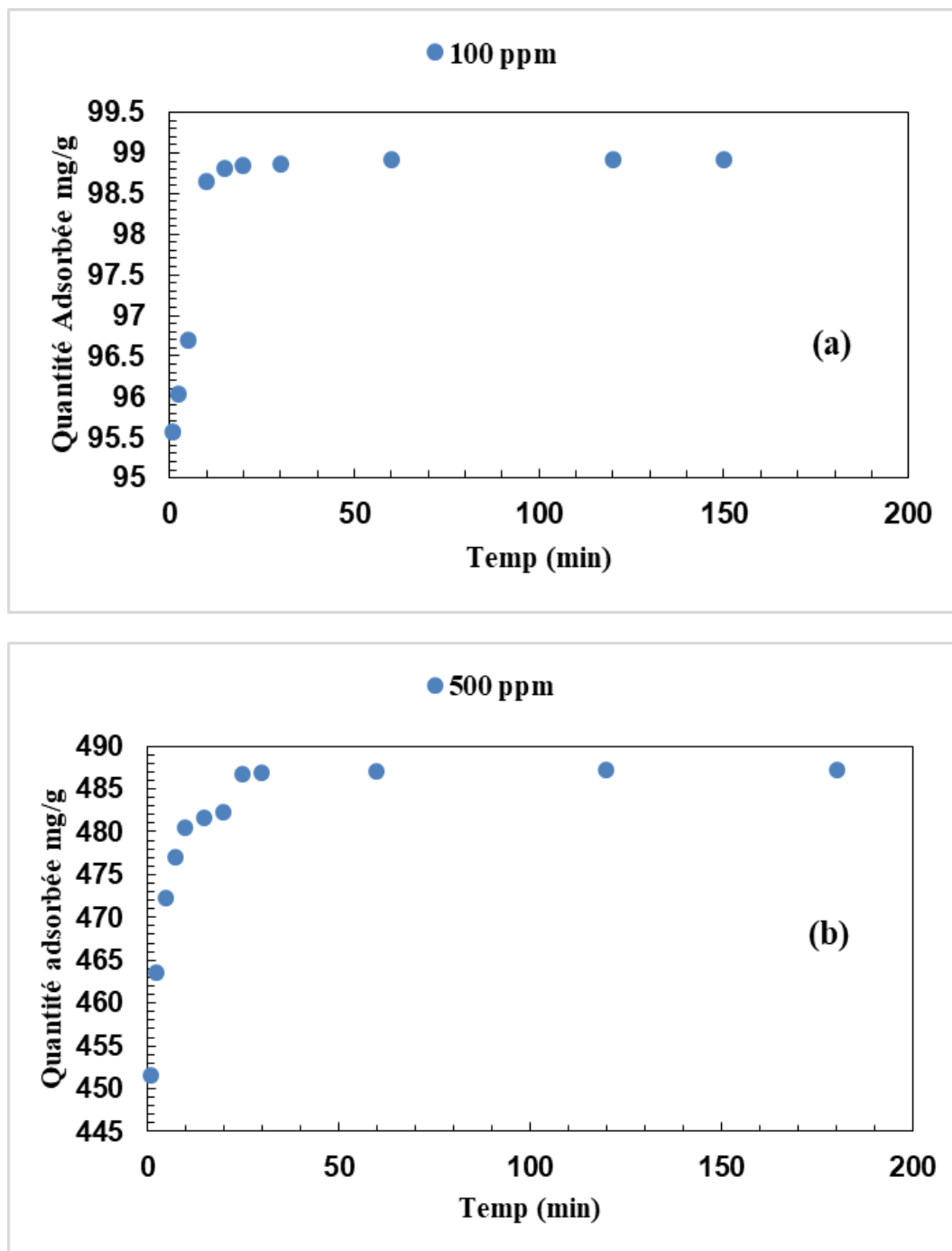


**Figure 5.7.** Images HRTEM pour les nanoparticules de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étudiées (la marque de ligne dans les images correspond à 20 et 50 nm).

## 5.5 Adsorption des asphaltènes sur des nanoparticules d'oxyde de fer ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

### 5.5.1 Cinétique d'adsorption

L'adsorption des asphaltènes sur des nanoparticules de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été étudiée pendant 18 h pour deux concentrations initiales d'asphaltènes à 100 et 500 mg/L, à la température de la solution était à 25 °C. La figure 5.8 montre l'évolution de la quantité des asphaltènes adsorbée en fonction du temps de contact. Pour les deux cas, l'adsorption était rapide car la quantité adsorbée augmentait rapidement pendant les 10 premières minutes et restait inchangée après 60 minutes de contact. Cela indique que l'état d'équilibre était presque atteint dans les 10 min. Cette adsorption rapide des asphaltènes est certainement liée au degré de dispersion élevé des nanoparticules ainsi qu'à la grande disponibilité de la surface externe, car le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sélectionné est un adsorbant non poreux [88][89]. Par conséquent, il faut très peu de temps pour adsorber les molécules, en raison de l'absence de diffusion intra-particulaire qui limite le taux d'adsorption. Le temps d'équilibre est en accord avec celui rapporté par notre groupe pour l'adsorption des asphaltènes sur les nanoparticules d'oxyde de fer Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[89]. Ceci est différent des autres adsorbants poreux conventionnels, dans lesquels une adsorption très lente des asphaltènes se produit à travers les étapes de diffusion des pores, ce qui nécessite à son tour un temps d'équilibre plus long.[156][157][158]



**Figure 5.8** Cinétique d'adsorption des asphaltènes sur des nanoparticules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenues à deux concentrations initiales de 100 et 500 mg/L à 298 K.

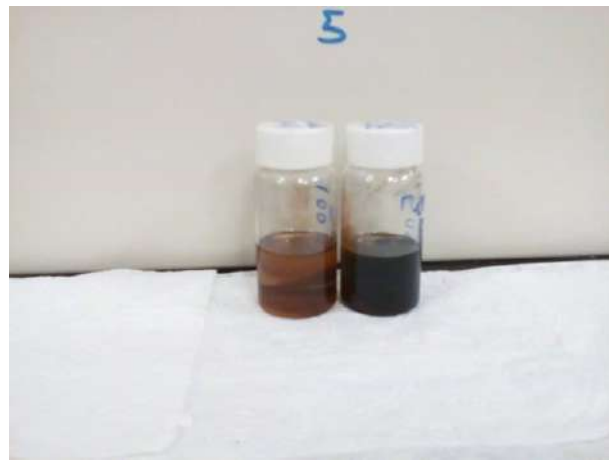
Figure 5.9 représente l'évaluation des concentrations avec le temps, après 2, 5,30 et 60 minutes de contact entre les nanoparticules et les asphaltènes, ce contact se fait à l'aide de shaker réglable avec le temps. Pour chaque photo, le tube droit représente la solution de référence (asphaltènes + toluène) et le tube gauche représente la solution en cours d'adsorption (asphaltènes + toluène + nanoparticules). La couleur de solution dans le tube gauche est tend à la clarté en fonction de temps de contact, La solution prendre la couleur noire en cas des concentrations très élevées en asphaltènes et prendre une couleur claire en cas de diminution de concentration asphaltènes dans la solution. On peut conclure que les asphaltènes ont été adsorbées sur les surfaces des nanoparticules à cause de la couleur claire dans les tubes gauches de chaque photo.

#### **L'efficacité d'oxyde de fer nanoparticules préparé**

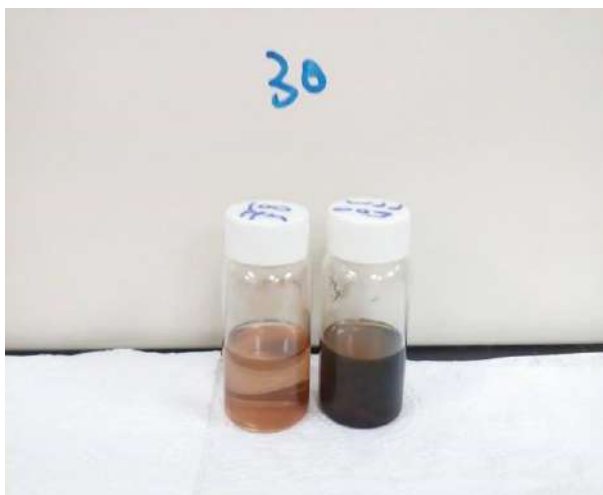
Pour déterminer l'efficacité de nanoparticules utilisées en cours de tous les expériences d'adsorption, Nous avons comparé l'adsorption des asphaltènes sur notre nanoparticule (nanoparticules préparé au labo) avec d'autre oxyde de fer commercial (Iron (3) oxide, 99 + % metals basis, Alfa Aesar). Les concentrations finales après l'adsorption de 100 ppm d'asphaltènes sur les surfaces des deux nanoparticules synthétique et commercial sont 21.86 et 18.39 ppm respectivement. Donc les deux résultats sont plus proches.



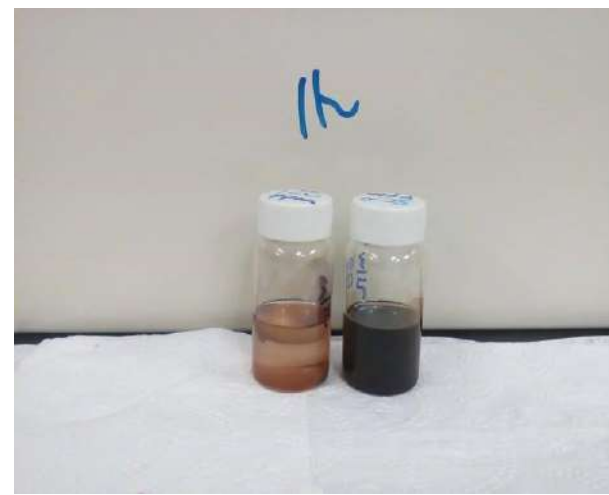
**A : après 2 minutes**



**b : après 5 minutes**



**C : après 30 minutes**



**d : après 60 minutes**

**Figure 5.9 : Évaluation des concentrations avec le temps.**

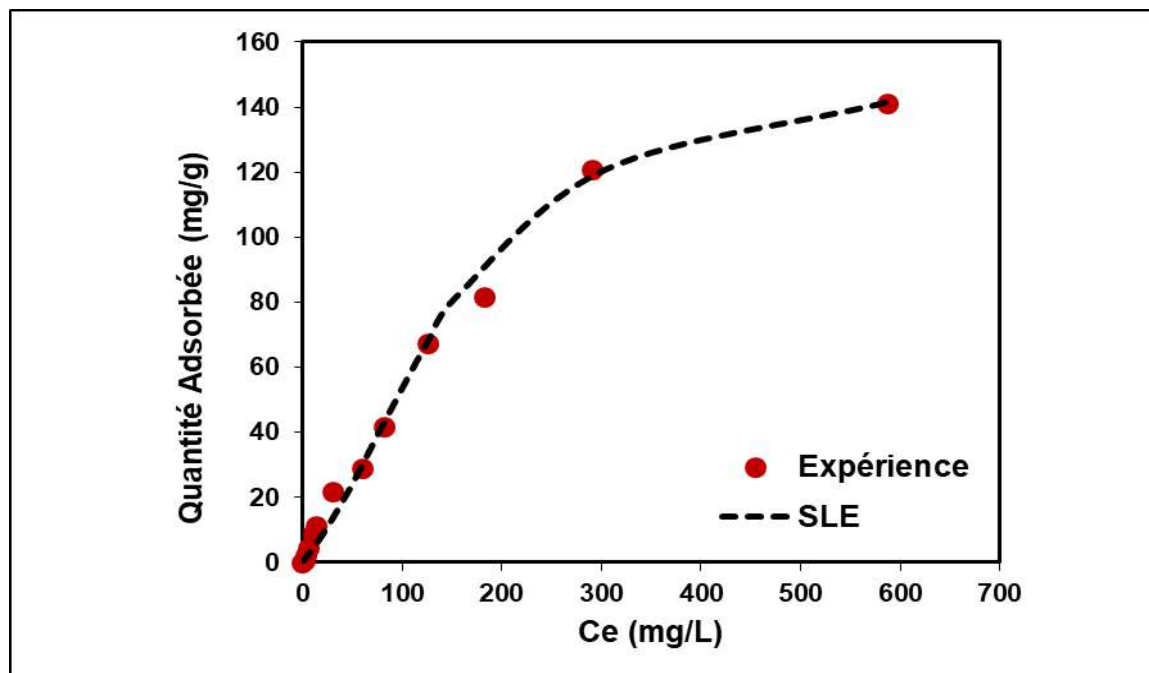
### 5.5.2 Adsorption isotherme

La figure 5.10 montre la quantité d'asphaltenes adsorbés sur des nanoparticules à 25 °C. Cette Figure montrent que, pour notre type d'asphaltenes, l'adsorption augmente à faible concentration d'équilibre et commence à se stabiliser à une concentration plus élevée, ce qui suggère que les nanoparticules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont une bonne affinité d'adsorption pour notre asphaltenes, le profil de la figure 4.8 est similaire à l'étude précédente de notre groupe sur les nanoparticules d'oxyde de fer pour l'adsorption rapide et l'oxydation catalytique améliorée des asphaltenes fissurés thermiquement[89]. Nazila.N et Behruz.M ont confirmé que la capacité d'adsorption maximale de maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est supérieure à celle de l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La différence a été attribuée à la plus petite taille et à la plus grande surface des maghémite par rapport aux hématite[92]. Un autre facteur important pouvant contribuer à la capacité d'adsorption pourrait être l'acidité de la surface de magnétite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)[42]. Pour mieux comprendre ce comportement d'adsorption, les données isothermes expérimentales ont été ajustées au modèle SLE (Solid-Liquid-Equilibrium).[124]Ce modèle est basé sur la théorie chimique pour l'adsorption de gaz sur solide à différentes plages de charge, et ainsi, il améliore la compréhension de l'agrégation des asphaltenes et des interactions sur la surface solide à l'équilibre[2][124][4]comme exprimé par l'équation suivante :

$$C = \frac{\psi H}{1+K\psi} \exp\left(-\frac{\psi}{q_m A}\right) \quad (5.1)$$

Où  $\psi = \frac{-1+\sqrt{1+4K\xi}}{2K}$ ,  $\xi = \left(\frac{q_m q}{q_m - q}\right)A$  , et  $q$  ( $mg/m^2$ ) et  $q_m$  ( $mg/m^2$ ) sont la quantité d'asphaltenes adsorbés sur la surface des nanoparticules et la capacité d'adsorption maximale des nanoparticules, respectivement.  $A$  ( $m^2/mg$ ) est la surface BET mesurée par masse séchée de

nanoparticules et  $c$  ( $mg/L$ ) est la concentration à l'équilibre des asphaltènes. Les paramètres SLE  $K$  ( $g/g$ ) et  $H$  ( $mg/g$ ) sont les constantes d'adsorption liées au degré d'auto-association des asphaltènes sur la surface des nanoparticules et la constante de la loi de Henry liée à la préférence des asphaltènes dans les liquides ou phases adsorbées, respectivement.[124]La plus faible valeur de  $H$ , plus l'affinité vis-à-vis de la phase adsorbée est élevée, et non la phase liquide. Cependant, le degré d'agrégation des asphaltènes sur le site d'adsorption est plus élevé lorsque la valeur de  $K$  augmente, et donc, affectant le degré de saturation du site d'adsorption[159]Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) et l'analyse non-linéaire du chi carré ( $\chi^2$ )[160]ont été utilisés pour évaluer la qualité d'ajustement du modèle SLE aux données expérimentales. Le tableau 5.7 énumère les valeurs estimées des paramètres du modèle SLE,  $R^2$ , et  $\chi^2$ . Toutes les analyses ont été effectuées en utilisant le logiciel Data Fit (version 8.2.79, Oakdale Engineering, Oakdale, PA, USA). Comme le montre la figure 5.10, un excellent accord a été obtenu entre le modèle SLE et les données expérimentales, confirmé par valeur de  $R^2$  (proche de 1,0) et la faible valeur de  $\chi^2$  indiquées dans le tableau 5.7. Elles montrent également la forte tendance des molécules d'asphaltènes à se dimériser et à s'agréger. [92]En conséquence, on peut en déduire que l'adsorption des asphaltènes sur les nanoparticules en était multicouche. En d'autres termes, après la formation de la première couche, en raison de l'affinité élevée des molécules d'asphaltènes pour l'agrégation, les molécules ultérieures seront fixées sur la première couche et l'adsorption multicouche est réalisée [92].



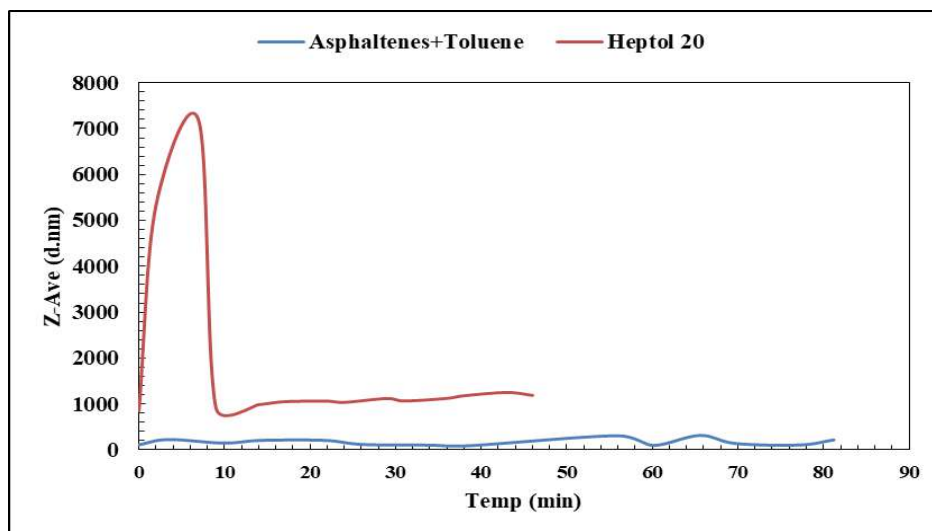
**Figure 5.10** adsorption isothermes d'asphaltenes sur des nanoparticules de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Dose de nanoparticules : 10 g/L ; temps de contact : 18 h ; et température : 25 °C. Les points rouges sont des données expérimentales et les lignes discontinues proviennent du modèle SLE (éq 5.1).

**Tableau 5.7** Paramètres isothermes de SLE pour l'adsorption d'asphaltenes sur des nanoparticules de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  à une température de 25 °C.

Paramètres du modèle SLE				
H (mg/g)	K (g/g)	$q_m$ (mg/m <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>	$\chi^2$
1.35	7.39E-03	163.78	0.99	0.17

## 5.6 Cinétique d'agrégation-Fragmentation des asphaltènes

Une Série de mesures DLS ont été effectuées pour déterminer la taille moyenne des particules agrégées des asphaltènes dans différentes conditions à survenir l'origine des asphaltènes, la solution d'heptol (heptane + toluène) et la nature chimique des nanoparticules. On s'attend à ce que la présence de nanoparticules dans une solution d'agrégats d'asphaltènes crée un potentiel d'adsorption qui favoriserait l'adsorption des asphaltènes n-C7 sur les nanoparticules. Une fois le potentiel induit, l'interaction nanoparticules-asphaltènes n-C7 surpasse celle de l'asphaltènes n-C7- asphaltènes n-C7. Par conséquent, l'agrégat asphaltènes a tendance à se désagréger pour migrer sous forme de molécules ou agrégats plus petits de la solution brute à la surface adsorbante [143]. Cela signifie que lorsque les asphaltènes n-C7 s'adsorbent sur la surface des nanoparticules, les particules d'asphaltènes disponibles dans le système d'agrégation diminuent. A mesure que la quantité d'asphaltènes adsorbés augmente, le potentiel d'adsorption diminue, et progressivement, les interactions des nanoparticules-n-C7 asphaltènes diminuent jusqu'à atteindre la quantité maximale adsorbée. Ensuite, les agrégats d'asphaltènes sont réorganisés mais avec une taille d'agrégat plus petite qu'avant l'introduction des nanoparticules. La figure 5.11 montre l'évolution de la taille des agrégats d'asphaltènes n-C7 vierges en fonction du temps pour les asphaltènes. la ligne bleu représente la DLS de solution (asphaltènes+ toluène), alors que la ligne rouge représente la DLS de l'heptol 20 (20 % heptane+80% solution).



**Figure 5.11** Cinétique de l'agrégation-fragmentation des asphaltènes n-C7 à une température de 293 K et concentration 800 ppm dans le toluène et l'heptol 20.

Dans le toluène (heptane 0) et l'heptol 20 (heptane 20%), lorsque la quantité de n-heptane augmente, la taille moyenne des agrégats d'asphaltènes à tout moment augmente également. Par exemple, dans le système de l'heptol 20, les agrégats d'asphaltènes atteignent une taille maximale de 1250 nm, alors que dans le système toluène, la taille maximale observée était de 216 nm. Ceci est en accord avec les résultats rapportés par Maqbool et al.[161] qui a rapporté que lorsque la quantité de n-heptane augmentait, la vitesse à laquelle les asphaltènes s'auto-associent pour former de plus gros agrégats augmentait en raison des forces motrices plus élevées. Ce résultat, attendu compte tenu du paramètre de solubilité beaucoup plus faible du n-heptane par rapport au toluène.[64][162] De plus, le rapport des fractions polaires / non polaires dans la structure des asphaltènes définit la polarité.[162][163] et conduit à un phénomène d'auto-association plus ou moins favorable [124]. On observe également que pour les deux cas, la taille des asphaltènes augmente jusqu'à un maximum puis décroît. Ceci est dû à la cinétique de la croissance des asphaltènes en présence d'un cisaillement qui implique à la fois l'agrégation et la fragmentation due à la collision des agrégats d'asphaltènes[141].

## Conclusions et Recommandations

Nous avons préparé une conclusion globale pour notre travail sur la base de l'extraction, caractérisation des asphaltènes et leur adsorption sur l'oxyde de fer nanoparticules, ensuite des perspectives pour les études futures.

### 1. Conclusions

Les principaux objectifs de ce travail sont l'extraction et la caractérisation des asphaltènes, les synthétises, et les applications des nanoparticules d'oxyde de fer comme nano adsorbant pour l'adsorption et la stabilisation des asphaltènes. Les asphaltènes isolés se sont révélés partiellement solubles dans le toluène. Les trois échantillons d'asphaltènes (asphaltènes originaux extraits du puits de pétrole, solubles et insolubles dans le toluène) ont été caractérisés par analyse élémentaire, transformée de Fourier infrarouge (FTIR), analyse thermogravimétrique (TGA) et diffraction des rayons X (XRD). Le rapport H/C montre que la polarité élevée et la forte aromaticité ont été enregistrées dans les asphaltènes insolubles. Cette constatation a également été confirmée par l'estimation du degré d'aromaticité en utilisant les aires des pics aliphatiques et C=C aromatiques dans les spectres FTIR. Il a été constaté que les asphaltènes algériens contiennent une faible quantité de soufre par rapport aux autres types d'asphaltènes. L'analyse thermogravimétrique a indiqué que la perte de masse maximale a été enregistrée à 490, 540 et 555 °C pour les asphaltènes insolubles, d'origine et solubles, respectivement. Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent que l'aromaticité de la structure cristalline est respectivement de 0,10, 0,048 et de 0,27 pour les asphaltènes originaux, insolubles et solubles. On pourrait conclure que les asphaltènes algériens ont une structure chimique très complexe. Cette complexité affecte le comportement et la stabilité des asphaltènes pendant la production d'huile.

De cette réalité, de nombreux puits de pétrole sont totalement fermés à cause des dépôts d'asphaltenes et des précipitations. Des nanoparticules de  $Fe_2O_3$  ont été utilisées pour adsorber des asphaltenes obtenus à partir du puits de pétrole de Hassi Messaoud. La cinétique d'adsorption a montré que l'équilibre était pratiquement atteint en moins de 10 min. L'adsorption des asphaltenes sur les nanoparticules était multicouche. Les données d'adsorption ont été bien ajustées par le modèle SLE.

## 2 Perspectives

Après avoir terminé ce travail, plusieurs points devraient être mis en évidence pour les travaux futurs. Les points suivants présentent quelques lignes directrices pour d'autres applications et améliorations qui peuvent être poursuivies sur la base des résultats de la présente étude, à savoir

- L'effet de la température sur la cinétique d'adsorption des asphaltenes.
- l'effet de la nature chimique de nanoparticules sur l'adsorption des asphaltenes ; par conséquent, le délai ou l'inhibition du dépôt et de la précipitation des asphaltenes sur des milieux poreux dans des conditions d'écoulement à la pression et la température du réservoir de Hassi Messaoud.
- Dans une étude précédente, le modèle d'équilibre solide-liquide (SLE) basé sur la théorie chimique pour décrire le comportement d'adsorption des asphaltenes sur des surfaces solides poreuses et non poreuses. Cependant, le modèle SLE néglige l'effet de la pression sur les interactions des surfaces asphaltenes-asphaltenes et asphaltenes-agrégat-solide de la roche réservoir principalement dans des conditions de réservoir (RC). Ainsi, pour tenir compte de l'effet de la pression, une modification de l'équation SLE développée précédemment est présentée. un modèle original et nouveau a été appelé modèle d'adsorption SLE-RC a été proposé par Nassar et al[124] pour décrire le mécanisme d'adsorption principalement dans des conditions de réservoir,

pour lesquelles l'effet de pression et de température a été évalué.

- l'impact des nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sur la précipitation des asphaltènes lors de l'injection de gaz. En effet des précipitations d'asphaltènes peuvent se produire lors de l'injection de gaz dans les réservoirs de pétrole pour une récupération assistée du pétrole (Enhanced Oil Recovery (EOR)). Un moyen potentiel de combattre une telle occurrence est d'injecter simultanément des nanoparticules d'oxyde métallique avec le courant de gaz.

## Références

- [1] S. Yoon *et al.*, “Separation and characterization of bitumen from Athabasca oil sand,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 1, pp. 64–71, 2009.
- [2] C. A. Franco, N. N. Nassar, T. Montoya, M. A. Ruíz, and F. B. Cortés, “Influence of asphaltene aggregation on the adsorption and catalytic behavior of nanoparticles,” *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 3, pp. 1610–1621, 2015.
- [3] J. J. Adams, J. F. Schabron, J. F. Rovani, F. G. A. Van Den Berg, and C. Mesters, “Asphaltene Adsorption from Hydroconverted Bottoms,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 1, pp. 570–583, 2016.
- [4] N. N. Nassar, C. A. Franco, T. Montoya, F. B. Cortés, and A. Hassan, “Effect of oxide support on Ni-Pd bimetallic nanocatalysts for steam gasification of n-C7 asphaltenes,” *Fuel*, vol. 156, no. April, pp. 110–120, 2015.
- [5] M. Daaou, A. Larbi, B. Martínez-Haya, and M. Rogalski, “A Comparative study of the chemical structure of asphaltenes from Algerian petroleum collected at different stages of extraction and processing,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 138, pp. 50–56, 2016.
- [6] N. N. Nassar, “Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: Kinetics and thermodynamic studies,” *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 8, pp. 4116–4122, 2010.
- [7] S. S. Alian, A. A. Omar, A. F. Alta, and I. Hani, “Study of Asphaltene Precipitation induced formation Damage during CO<sub>2</sub> Injection for a Malaysian light oil,” *Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng.*, vol. 5, no. 6, pp. 45–49, 2011.
- [8] T. Fergoug and Y. Bouhadda, “Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from <sup>1</sup>H & <sup>13</sup>C NMR analysis,” *Fuel*, vol. 115, pp. 521–526, 2014.
- [9] M. Garcia-Perez, A. Chaala, J. Yang, and C. Roy, “Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: Thermogravimetric analysis,” *Fuel*, vol. 80, no. 9, pp. 1245–1258, 2001.
- [10] BP, “BP Statistical Review of World Energy 2017,” *Br. Pet.*, no. 66, pp. 1–52, 2017.
- [11] M. Boukherissa, “Etude de la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut Choix de dispersants et le mécanisme d’action,” 2008.
- [12] A. Larbi, M. Daaou, and A. Faraoun, “Investigation of structural parameters and self-aggregation of Algerian asphaltenes in organic solvents,” *Pet. Sci.*, vol. 12, no. 3, pp. 509–517, 2015.
- [13] Y. Bouhadda, D. Bormann, E. Sheu, D. Bendedouch, A. Krallafa, and M. Daaou, “Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction,” *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1855–1864, 2007.
- [14] Y. Bouhadda, P. Florian, D. Bendedouch, T. Fergoug, and D. Bormann, “Determination of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene aromaticity with different solid-state NMR sequences,” *Fuel*, vol. 89, no. 2, pp. 522–526, 2010.
- [15] M. Daaou, D. Bendedouch, A. Modarressi, and M. Rogalski, “Properties of the polar fraction of Hassi-Messaoud asphaltenes,” *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 9, pp. 5672–5678, 2012.
- [16] M. Daaou, A. Modarressi, D. Bendedouch, Y. Bouhadda, G. Krier, and M. Rogalski, “Characterization of the nonstable fraction of Hassi-Messaoud asphaltenes,” *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 5, pp. 3134–3142, 2008.
- [17] M. Daaou, D. Bendedouch, Y. Bouhadda, L. Vernex-Loiset, A. Modarressi, and M. Rogalski, “Explaining the flocculation of hassi messaoud asphaltenes in terms of structural

- characteristics of monomers and aggregates,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 11, pp. 5556–5563, 2009.
- [18] D. Zhang, J. Creek, A. J. Jamaluddin, A. G. Marshall, R. P. Rodgers, and O. C. Mullins, “Asphaltenes — Problematic but Rich in Potential,” *Oilf. Rev.*, pp. 22–43, 2007.
- [19] G. A. Mansoori, “Remediation of asphaltene and other heavy organic deposits in oil wells and in pipelines,” *SOCAR Proc.*, vol. 2010, no. 4, pp. 12–23, 2010.
- [20] N. N. Nassar, A. Hassan, G. Luna, and P. Pereira-Almao, “Kinetics of the catalytic thermo-oxidation of asphaltenes at isothermal conditions on different metal oxide nanoparticle surfaces,” *Catal. Today*, vol. 207, pp. 127–132, 2013.
- [21] C. Carpenter, “Application of a Nanofluid for Asphaltene Inhibition in Colombia,” *J. Pet. Technol.*, vol. 66, no. 2, pp. 117–119, 2014.
- [22] M. Boukherissa, “Etude de la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut. Choix de dispersants et le mécanisme d’action,” p. 234, 2008.
- [23] A. K. Tharanivasan and D. H. W. Yarranton, “Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends, Conventional Oils, and Oils with Emulsified Water,” *Chem. Pet. Eng.*, vol. DOCTOR OF, p. 211, 2012.
- [24] T. Lu, Z. Li, W. Fan, X. Zhang, and Q. Lv, “Nanoparticles for Inhibition of Asphaltenes Deposition during CO<sub>2</sub> Flooding,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 23, pp. 6723–6733, 2016.
- [25] M. E. N. Physique, “Contribution à l ’ étude des propriétés des asphaltènes Remerciements,” 2012.
- [26] J. D. McLean and P. K. Kilpatrick, “Comparison of Precipitation and Extrography in the Fractionation of Crude Oil Residua,” *Energy & Fuels*, vol. 11, no. 3, pp. 570–585, 1997.
- [27] N. V. Bodoev, J. M. Guet, R. Gruber, N. I. Dolgoplov, J. C. Wilhelm, and O. Bazarova, “Ft-i.r. and XRD analysis of sapropelitic coals,” *Fuel*, vol. 75, no. 7, pp. 839–842, 1996.
- [28] P. Jochumzen, *Essentials of Macroeconomics Download free books at Essentials of Macroeconomics*. 2010.
- [29] A. Rudrake, “Investigation of Asphaltene-Metal Interactions,” p. 151, 2008.
- [30] Grziwa, “The chemistry and technology of petroleum,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 5, no. 3–4, pp. 325–326, 1982.
- [31] E. Y. Sheu, “Petroleum Asphaltene Properties, Characterization, and Issues,” *Energy & Fuels*, vol. 16, no. 1, pp. 74–82, 2002.
- [32] H. Alboudwarej, J. Beck, W. Y. Svrcek, H. W. Yarranton, and K. Akbarzadeh, “Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques,” *Energy and Fuels*, vol. 16, no. 2, pp. 462–469, 2002.
- [33] J. C. Okafor, “No Title,” 2014.
- [34] A. Pressure, “Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method 1,” *Test*, vol. 9, pp. 4–11, 2007.
- [35] F. Salimi, S. Ayatollahi, and M. V. Seftie, “An Experimental Investigation and Prediction of Asphaltene Deposition during Laminar Flow in the Pipes Using a Heat Transfer Approach,” vol. 6, no. 2, pp. 17–32, 2017.
- [36] J. D. Mclean and P. K. Kilpatrick, “Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 189, no. 189, pp. 242–253, 1997.
- [37] Z. Liao and A. Geng, “Asphaltenes in oil reservoir recovery,” *Chinese Sci. Bull.*, vol. 45, no. 8, pp. 682–688, 2000.

- [38] L. B. da S. Balestrin, M. B. Cardoso, and W. Loh, "Using Atomic Force Microscopy To Detect Asphaltene Colloidal Particles in Crude Oils," *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 4, pp. 3738–3746, 2017.
- [39] "Astm d 6560 - ip 143 - din 51595 - nft 60115," p. 60115.
- [40] L. Goual and A. Firoozabadi, "Measuring asphaltenes and resins, and dipole moment in petroleum fluids," *AIChE J.*, vol. 48, no. 11, pp. 2646–2663, 2002.
- [41] G. Thenoux, "Chemical Characterization of Asphalt Cements Using Chromatographic Techniques," p. 215, 1987.
- [42] N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, "Effect of surface acidity and basicity of aluminas on asphaltene adsorption and oxidation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 360, no. 1, pp. 233–238, 2011.
- [43] A. I. Victorov and A. Firoozabadi, "Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids," *AIChE J.*, vol. 42, no. 6, pp. 1753–1764, 1996.
- [44] J. Y. Zuo, O. C. Mullins, C. Dong, and D. Zhang, "Modeling of Asphaltene Grading in Oil Reservoirs," *Nat. Resour.*, vol. 1, pp. 19–27, 2010.
- [45] R. Algerienne *et al.*, "Etude et remède de problème des dépôts d'asphaltènes dans le champ de Hassi Messaoud - zone 1A."
- [46] O. León, E. Rogel, J. Espidel, and G. Torres, "Asphaltenes: Structural characterization, self-association, and stability behavior," *Energy and Fuels*, vol. 14, no. 1, pp. 6–10, 2000.
- [47] I. M. L. Gorbaty, T. Ferrughelli, and N. William, "Jli," vol. 1, no. 12, 2001.
- [48] J. P. Dickie and T. F. Yen, "Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods," *Anal. Chem.*, vol. 39, no. 14, pp. 1847–1852, 1967.
- [49] S. S. Betancourt *et al.*, "Nanoaggregates of asphaltene in a reservoir crude oil and reservoir connectivity," *Energy Fuels*, vol. 23, no. 3, pp. 1178–1188, 2009.
- [50] O. P. Strausz, T. W. Mojelsky, F. Faraji, E. M. Lown, and P. Peng, "Additional structural details on Athabasca asphaltene and their ramifications," *Energy and Fuels*, vol. 13, no. 2, pp. 207–227, 1999.
- [51] M. R. Gray, "Consistency of Asphaltene Chemical Structures with Pyrolysis and Coking Behavior," *Energy and Fuels*, vol. 17, no. 6, pp. 1566–1569, 2003.
- [52] M. S. Diallo, T. Cagin, J. L. Faulon, and W. A. Goddard, "Chapter 5 Thermodynamic Properties of Asphaltenes: A Predictive Approach Based on Computer Assisted Structure Elucidation and Atomistic Simulations," *Dev. Pet. Sci.*, vol. 40, no. PART B, pp. 103–127, 2000.
- [53] G. Divya, T. Archana, and R. A. Manzano, "Polyhydroxy Alkanoates - A Sustainable Alternative to Petro-Based Plastics," *Pet. Environ. Biotechnol.*, vol. 4, no. 3, pp. 3–6, 2013.
- [54] E. Rogel and L. Carbognani, "Density Estimation of Asphaltenes Using Molecular Dynamics Simulations," *Energy & Fuels*, vol. 17, no. 2, pp. 378–386, 2003.
- [55] H. W. Yarranton and J. H. Masliyah, "Molar mass distribution and solubility modeling of asphaltenes," *AIChE J.*, vol. 42, no. 12, pp. 3533–3543, 1996.
- [56] S. I. Andersen, "and the Effect on Solution Properties," 2009.
- [57] J. J. Adams, "Asphaltene adsorption, a literature review," *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 5, pp. 2831–2856, 2014.
- [58] S. Acevedo *et al.*, "Importance of asphaltene aggregation in solution in determining the adsorption of this sample on mineral surfaces," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 166, no. 1–3, pp. 145–152, 2000.

- [59] F. Mostowfi, K. Indo, O. C. Mullins, and R. McFarlane, "Asphaltene nanoaggregates studied by centrifugation," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 3, pp. 1194–1200, 2009.
- [60] O. C. Mullins *et al.*, "Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model," *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 7, pp. 3986–4003, 2012.
- [61] O. C. Mullins, "The Asphaltenes," *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 4, no. 1, pp. 393–418, 2011.
- [62] S. Wang, J. Liu, L. Zhang, J. Masliyeh, and Z. Xu, "Interaction forces between asphaltene surfaces in organic solvents," *Langmuir*, vol. 26, no. 1, pp. 183–190, 2010.
- [63] S. Simon, J. Jestin, T. Palermo, and L. Barre, "Relation between solution and interfacial properties of asphaltene aggregates," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 1, pp. 306–313, 2009.
- [64] P. M. Spiecker, K. L. Gawrys, C. B. Trail, and P. K. Kilpatrick, "Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 220, no. 1–3, pp. 9–27, 2003.
- [65] H. W. Yarranton, H. Alboudwarej, and R. Jakher, "Investigation of asphaltene association with vapor pressure osmometry and interfacial tension measurements," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 8, pp. 2916–2924, 2000.
- [66] R. Tanaka, E. Sato, J. E. Hunt, R. E. Winans, S. Sato, and T. Takanohashi, "Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering," *Energy and Fuels*, vol. 18, no. 4, pp. 1118–1125, 2004.
- [67] O. C. Mullins, D. J. Seifert, J. Y. Zuo, and M. Zeybek, "Clusters of asphaltene nanoaggregates observed in oilfield reservoirs," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 4, pp. 1752–1761, 2013.
- [68] O. C. Mullins, "The modified yen model," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 4, pp. 2179–2207, 2010.
- [69] S. Ashoori, M. Sharifi, M. Masoumi, and M. Mohammad Salehi, "The relationship between SARA fractions and crude oil stability," *Egypt. J. Pet.*, vol. 26, no. 1, pp. 209–213, 2017.
- [70] H. Lian, J. R. Lin, and T. F. Yen, "Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra," *Fuel*, vol. 73, no. 3, pp. 423–428, 1994.
- [71] M. A. Anisimov *et al.*, "Effects of resins on aggregation and stability of asphaltenes," *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 10, pp. 6200–6209, 2014.
- [72] M. Sedghi and L. Goual, "Role of resins on asphaltene stability," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 4, pp. 2275–2280, 2010.
- [73] O. E. Engineering, E. L. Abrahamsen, and M. A. Kelland, "Organic flow assurance : Asphaltene dispersant / inhibitor formulation development," 2012.
- [74] J. Ancheyta *et al.*, "Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents," *Energy and Fuels*, vol. 16, no. 5, pp. 1121–1127, 2002.
- [75] L. C. Ortega *et al.*, "Effect of precipitating conditions on asphaltene properties and aggregation," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 6, pp. 3664–3674, 2015.
- [76] R. S. Mohamed, A. C. S. Ramos, and W. Loh, "Aggregation behavior of two asphaltenic fractions in aromatic solvents," *Energy and Fuels*, vol. 13, no. 2, pp. 323–327, 1999.
- [77] "MatHussinYunan1995\_RoleOfAsphalteneInChanging.pdf." .
- [78] J. Lecomte, "Les applications des nanotechnologies," 2008.
- [79] D. Botz, "Nano the next dimension," 2011.
- [80] P. Fr, "Introduction à la nanotechnologie moléculaire.," pp. 1–29, 2006.
- [81] S. I. Hashemi, B. Fazelabdolabadi, S. Moradi, A. M. Rashidi, A. Shahrabadi, and H.

- Bagherzadeh, "On the application of NiO nanoparticles to mitigate in situ asphaltene deposition in carbonate porous matrix," *Appl. Nanosci.*, vol. 6, no. 1, pp. 71–81, 2016.
- [82] H. Takagi, K. Maruyama, N. Yoshizawa, Y. Yamada, and Y. Sato, "XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment," *Fuel*, vol. 83, no. 17–18, pp. 2427–2433, 2004.
- [83] J. G. R. Ajit D. Kelkar, Daniel J.C. Herr, *Nanoscience and Nanoengineering: Advances and Applications*. 2014.
- [84] A. Cosultchi, P. Rossbach, and I. Hernandez-Calderon, "XPS analysis of petroleum well tubing adherence," *Surf. Interface Anal.*, vol. 35, no. 3, pp. 239–245, 2003.
- [85] T. C. Centre, "Nanotechnology: A Tool Towards a Sustainable Future," 2017.
- [86] G. González and M. B. C. Moreira, "The wettability of mineral surfaces containing adsorbed asphaltene," *Colloids and Surfaces*, vol. 58, no. 3, pp. 293–302, 1991.
- [87] L. Carbognani, M. Orea, and M. Fonseca, "Complex nature of separated solid phases from crude oils," *Energy and Fuels*, vol. 13, no. 2, pp. 351–358, 1999.
- [88] N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, "Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation," *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 3, pp. 1017–1023, 2011.
- [89] N. N. Nassar, A. Hassan, L. Carbognani, F. Lopez-Linares, and P. Pereira-Almao, "Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes," *Fuel*, vol. 95, pp. 257–262, 2012.
- [90] M. M. S. Abdullah *et al.*, "Novel magnetic iron oxide nanoparticles coated with sulfonated asphaltene as crude oil spill collectors," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 64, pp. 59242–59249, 2016.
- [91] Y. Kazemzadeh, M. R. Malayeri, M. Riazi, and R. Parsaei, "Impact of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on asphaltene precipitation during CO<sub>2</sub> injection," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 22, pp. 227–234, 2015.
- [92] N. N. Shayan and B. Mirzayi, "Adsorption and removal of asphaltene using synthesized maghemite and hematite nanoparticles," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 3, pp. 1397–1406, 2015.
- [93] C. A. Franco, M. M. Lozano, S. Acevedo, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "Effects of Resin i on Asphaltene Adsorption onto Nanoparticles: A Novel Method for Obtaining Asphaltenes/Resin Isotherms," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 1, pp. 264–272, 2016.
- [94] C. Pierre, L. Barré, A. Pina, and M. Moan, "Composition and heavy oil rheology," *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 59, no. 5, pp. 489–501, 2004.
- [95] O. O. Sonibare, T. Haeger, and S. F. Foley, "Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy," *Energy*, vol. 35, no. 12, pp. 5347–5353, 2010.
- [96] C. Franco, E. Patiño, P. Benjumea, M. A. Ruiz, and F. B. Cortés, "Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltene sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina," *Fuel*, vol. 105, pp. 408–414, 2013.
- [97] F. B. Cortés and Et Al., "Sorption of asphaltene onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated silica gel," *Energy & fuels*, vol. 26, no. 3, pp. 1725–1730, 2012.
- [98] C. A. Franco, T. Montoya, N. N. Nassar, P. Pereira-Almao, and F. B. Cortés, "Adsorption and subsequent oxidation of colombian asphaltene onto nickel and/or palladium oxide supported on fumed silica nanoparticles," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 12, pp. 7336–7347, 2013.

- [99] L. Giraldo, A. Erto, and J. C. Moreno-Piraján, “Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: Synthesis and characterization,” *Adsorption*, vol. 19, no. 2–4, pp. 465–474, 2013.
- [100] K. C. Yao, “United States Patent [ 191 Patent Number : Date of Patent : USE OF ACIDIC POLAR ADSORBENTS AND “ Removal of Nitrogen Compounds From Lubricating,” 2011.
- [101] U. S. Patent, E. Blakely, and S. Antonio, “Date of Patent :,” 1999.
- [102] R. Cited, P. E. F. Niebling, and A. E. Rudriguez, “United States Patent 119 ],” 1989.
- [103] H. R. Simon, N. J. Woodcliff Lake, and S. Barnett, “nited States Patent,” pp. 2–5, 1957.
- [104] A. Hills, U. S. P. Documents, J. William, U. Relftee, and A. Data, “Unlted States Patent [ 191,” pp. 3–6, 1978.
- [105] K. Kumar, E. Dao, and K. K. Mohanty, “AFM study of mineral wettability with reservoir oils,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 289, no. 1, pp. 206–217, 2005.
- [106] F. W. Clarke and B. Irving Langmuir, “Constitution of Solids and Liquids,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 2221–2295, 1916.
- [107] R. Z. Syunyaev, R. M. Balabin, I. S. Akhatov, and J. O. Safieva, “Adsorption of petroleum asphaltenes onto reservoir rock sands studied by near-infrared (NIR) spectroscopy,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 3, pp. 1230–1236, 2009.
- [108] R. M. Balabin, R. Z. Syunyaev, T. Schmid, J. Stadler, E. I. Lomakina, and R. Zenobi, “Asphaltene adsorption onto an iron surface: Combined near-infrared (NIR), Raman, and AFM study of the kinetics, thermodynamics, and layer structure,” *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 1, pp. 189–196, 2011.
- [109] A. Ulku, *Gold Nanoparticle-Based Electrochemical Biosensors for Medical Applications*. 2014.
- [110] a W. Marczewski and M. Szymula, “Adsorption of asphaltenes from toluene on quartz and silica-rich soils,” *Adsorption*, vol. 58, no. 4, pp. 69–79, 2003.
- [111] J. L. Mendoza de la Cruz, I. V. Castellanos-Ramírez, A. Ortiz-Tapia, E. Buenrostro-González, C. de los A. Durán-Valencia, and S. López-Ramírez, “Study of monolayer to multilayer adsorption of asphaltenes on reservoir rock minerals,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 340, no. 1–3, pp. 149–154, 2009.
- [112] M. Szymula and A. W. Marczewski, “Adsorption of asphaltenes from toluene on typical soils of Lublin region,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 196, no. 1–4, pp. 301–311, 2002.
- [113] J. P. Davim, *J. Paulo Davim, Constantinos A. Charitidis (Eds.)*. .
- [114] B. David, *Micro and nano transport of biomolecules*. 2009.
- [115] M. Chemistry and A. Sciences, “Application of nonaqueous capillary electrophoresis in asphaltene analysis,” 2011.
- [116] “Additions and Corrections,” p. 58024, 2006.
- [117] N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, “Effect of the particle size on asphaltene adsorption and catalytic oxidation onto alumina particles,” *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 9, pp. 3961–3965, 2011.
- [118] Z. Li and A. Firoozabadi, “Cubic-plus-association equation of state for asphaltene precipitation in live oils,” *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 5, pp. 2956–2963, 2010.
- [119] D. Fenistein and L. Barré, “Experimental measurement of the mass distribution of petroleum asphaltene aggregates using ultracentrifugation and small-angle X-ray scattering,” *Fuel*, vol. 80, no. 2, pp. 283–287, 2001.
- [120] O. Talu and F. Meunier, “Adsorption of associating molecules in micropores and

- application to water on carbon,” *AIChE J.*, vol. 42, no. 3, pp. 809–819, 1996.
- [121] S. D. VARFOLOMEEV, G. E. ZAIKOV, and L. P. KRYLOVA, *Biochemistry and Biotechnology: Research and Development*, vol. 14, no. 2. 2012.
- [122] C. A. Franco-Ariza, J. D. Guzmán-Calle, and F. B. Cortés-Correa, “Adsorption and catalytic oxidation of asphaltenes in fumed silica nanoparticles: Effect of the surface acidity,” *DYNA*, vol. 83, no. 198, pp. 171–180, 2016.
- [123] J. D. Guzmán, S. Betancur, F. Carrasco-Marín, C. A. Franco, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, “Importance of the Adsorption Method Used for Obtaining the Nanoparticle Dosage for Asphaltene-Related Treatments,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 3, pp. 2052–2059, 2016.
- [124] N. N. Nassar, T. Montoya, C. A. Franco, F. B. Cortés, and P. A. Pereira, “A New Model for Describing the Adsorption of Asphaltenes on Porous Media at a High Pressure and Temperature under Flow Conditions,” *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 7, p. 150528130640009, 2015.
- [125] M. Khodja, “Les Fluides De Forage : Etude Des Performances Et Considerations Environnementa,” p. 198, 2008.
- [126] A. H. Abbas, “Dédicaces.”
- [127] B. E. N. Abderrahmane, “Thème Étude de précipitation et solubilisation des asphaltènes dans le champ HMD,” 2016.
- [128] P. Minist, E. Sup, R. S. Universit, and F. Abbas, “Polycopié du Cours : Techniques d’ extraction , de purification et de conservation Master I : Analyses biochimiques BENABDALLAH Hassiba Année : 2015 / 2016,” 2016.
- [129] A. Lavoisier, “Analyse élémentaire Analyse élémentaire.”
- [130] M. A. Ganzoury, N. K. Allam, T. Nicolet, and C. All, “Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 1–8, 2015.
- [131] F. Achchaq, K. Djellab, L. Marmoret, and H. Beji, “Analyse thermogravimétrique appliquée aux matériaux isolants fibreux,” *Lab. des Technol. Innovantes, Amiens*, pp. 1–6, 2009.
- [132] S. Haziza, “Introduction à la Diffraction par Rayon X,” *Univ. Paris*, pp. 1–10, 2014.
- [133] L. Lu, “Quantative X-ray diffraction analysis and its application to various coals,” *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 39, pp. 1821–1833, 2001.
- [134] S. O. Honse *et al.*, “Artigo,” vol. 35, no. 10, pp. 1991–1994, 2012.
- [135] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *Also of interest Iron Oxides in the Laboratory*. 2003.
- [136] J. F. W. Bowles, *Iron Oxides in the Laboratory*, vol. 56, no. 383. 1992.
- [137] A. El-Qanni, N. N. Nassar, and G. Vitale, “Experimental and computational modeling studies on silica-embedded NiO/MgO nanoparticles for adsorptive removal of organic pollutants from wastewater,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 23, pp. 14021–14038, 2017.
- [138] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [139] J. Rouquerol *et al.*, “Recommendations for the characterization of porous solids,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 8, pp. 1739–1758, 1994.
- [140] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [141] N. H. G. Rahmani, J. H. Masliyah, and T. Dabros, “Characterization of asphaltenes aggregation and fragmentation in a shear field,” *AIChE J.*, vol. 49, no. 7, pp. 1645–1655, 2003.

- [142] P. T. Park, "Calendar of forthcoming events," *Top. Catal.*, vol. 83, no. 1, pp. N5–N9, 1992.
- [143] N. N. Nassar, S. Betancur, S. Acevedo, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Development of a population balance model to describe the influence of shear and nanoparticles on the aggregation and fragmentation of asphaltene aggregates," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 33, pp. 8201–8211, 2015.
- [144] G. H. Editor and J. H. F. Ed, *Related titles from Wiley-VC H.* .
- [145] C. Leyva, J. Ancheyta, C. Berruenco, and M. Millán, "Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils," *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 734–738, 2013.
- [146] "No Title," no. May 2003.
- [147] J. G. Speight, "SA NE M SC PL O E – C EO AP LS TE S M SC PL O E – C EO."
- [148] D. M. Dordević *et al.*, "Ftir spectroscopic characterization of bituminous limestone: Maganik mountain (Montenegro)," *Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem.*, vol. 2012, no. 4, pp. 39–54, 2012.
- [149] P. Murugan, N. Mahinpey, and T. Mani, "Thermal cracking and combustion kinetics of asphaltenes derived from Fosterton oil," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 10, pp. 1286–1291, 2009.
- [150] F. Trejo, M. S. Rana, and J. Ancheyta, "Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes," *Catal. Today*, vol. 150, no. 3–4, pp. 272–278, 2010.
- [151] N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, "Comparative oxidation of adsorbed asphaltenes onto transition metal oxide nanoparticles," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 384, no. 1–3, pp. 145–149, 2011.
- [152] T. F. Yen, J. G. Erdman, and S. S. Pollack, "Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction," *Anal. Chem.*, vol. 33, no. 11, pp. 1587–1594, 1961.
- [153] M. N. Siddiqui, M. F. Ali, and J. Shirokoff, "Use of X-ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions," *Fuel*, vol. 81, no. 1, pp. 51–58, 2002.
- [154] S. I. Andersen, J. O. Jensen, and J. G. Speight, "X-ray diffraction of subfractions of petroleum asphaltenes," *Energy and Fuels*, vol. 19, no. 6, pp. 2371–2377, 2005.
- [155] A. El-Qanni, N. N. Nassar, G. Vitale, and A. Hassan, "Maghemite nanosorbents for methylene blue adsorption and subsequent catalytic thermo-oxidative decomposition: Computational modeling and thermodynamics studies," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 461, pp. 396–408, 2016.
- [156] H. Toulhoat, C. Prayer, and G. Rouquet, "Characterization by atomic force microscopy of adsorbed asphaltenes," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 91, no. C, pp. 267–283, 1994.
- [157] S. Acevedo, M. A. Ranaudo, C. García, J. Castillo, and A. Fernández, "Adsorption of asphaltenes at the toluene-silica interface: A kinetic study," *Energy and Fuels*, vol. 17, no. 2, pp. 257–261, 2003.
- [158] S. Kokal, T. Tang, L. Schramm, and S. Sayegh, "Electrokinetic and adsorption properties of asphaltenes," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 94, no. 2–3, pp. 253–265, 1995.
- [159] N. N. Marei, N. N. Nassar, M. Hmoudah, A. El-Qanni, G. Vitale, and A. Hassan, "Nanosize effects of NiO nanosorbents on adsorption and catalytic thermo-oxidative decomposition of vacuum residue asphaltenes," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 9999, pp. 1–11, 2017.

- [160] M. Balasubramanian, *Composite Materials and Processing*. 2014.
- [161] T. Maqbool, S. Raha, M. P. Hoepfner, and H. S. Fogler, “Modeling the aggregation of asphaltene nanoaggregates in crude oil-precipitant systems,” *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 4, pp. 1585–1596, 2011.
- [162] P. M. Spiecker, K. L. Gawrys, and P. K. Kilpatrick, “Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 267, no. 1, pp. 178–193, 2003.
- [163] T. Pernyeszi, Á. Patzkó, O. Berkesi, and I. Dékány, “Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 137, no. 1–3, pp. 373–384, 1998.

# Annexe I

---

Procédure de Coiled Tubing.

## **1. L'exécution du travail**

### **1.1 Les équipements**

1 unité de Coiled Tubing de 2", avec Jetting tool à haute pression.

1 unité de pompage à haute pression.

1 convertisseur d'azote NR2R à haute pression.

3 citernes pour le transport et le mélange des produits.

### **1.2. Les produits**

40 m<sup>3</sup> d'eau traitée (avec du KCL)

06 m<sup>3</sup> Tube Clean (HCL 7,5%) pour le lavage des perfos.

60 m<sup>3</sup> Reformat.

12 m<sup>3</sup> d'azote liquide.

### **1.3 Procédure de l'opération de traitement matriciel**

1- Vérifier la tête de puits et les connexions de surface ainsi que la conduite de torche.

2- Placer et monter l'unité de Coiled Tubing, l'unité de pompage à haute pression, l'unité d'azote et les réservoirs pour mélanger des produits chimiques.

3- Tester en surface le 'jetting tool' avec l'eau.

4- Assurer la connexion entre CTU et la tête de puits.

5- Remplir toutes les lignes et le Coiled Tubing avec l'eau traitée. Essai de pression de toutes les lignes et la vanne principale de 5000 psi pendant 15 min (la vanne maîtresse fermée).

---

6- Mise en pression les annulaires comme indiqué ci-dessous :

9"5/8 × 7" à 500P Ppsi.

7" × 4"1/2 à 1500 psi.

7- Ouvrir le puits sur la ligne de torche et commencer la descend CT avec le "jetting tool" à haute pression dans le puits .Tout en faisant circuler le reformat nitrifiée à faible débit (500 scf / bbl) à TD 3481m (augmenter le débit d'azote si nécessaire).

8- Circuler le reformat nitrifiée (500 scf/bbl) jusqu'à le top des perfos 3421 m, augmenter la pression circulant à 4000 psi et nettoyer les perfos tout en manipulant le CT (faisant plusieurs passes, vers le haut et vers le bas) le long de l'intervalle perforé 3421-3469m en utilisant le "jetting tool" à haute pression pendant le pompage des fluides suivantes :

- 03 m<sup>3</sup> Reformat nitrifié (NR2R+Reformat) à 500scf/bbl
- 03 m<sup>3</sup> Eau traitée nitrifiée à 500scf/bbl
- 03 m<sup>3</sup> Reformat nitrifié à 500scf/bbl.
- 03 m<sup>3</sup> Eau traitée nitrifiée à 500scf/bbl.
- 03 m<sup>3</sup> HCL (Tubeclean) nitrifié à 500scf/bbl.
- 03 m<sup>3</sup> Reformat nitrifié à 500scf/bbl.
- 03 m<sup>3</sup> HCL nitrifié à 500scf/bbl.
- 03 m<sup>3</sup> Reformat nitrifié à 500scf/bbl.

9- Injecter avec CT 1 m<sup>3</sup> de l'azote à un débit maximal, puis remplir le puits avec 27 mP3P de Reformat jusqu'à ce que vous obtenez un retour sur la ligne de torche.

10- Fermer le puits, fixer le CT à 3461m et commencer la squeeze de Reformat avec un débit maximal.

06 m<sup>3</sup> Reformat (3461m)

06 m<sup>3</sup> Reformat (3449m)

06 m<sup>3</sup> Reformat (3438m)

11- Laisser la ligne de retour bien fermé et tirer le CT à la surface.

12- fermeture de puits (la vanne maîtresse supérieure et la vanne latérale) et laisser le Reformat dans le puits 48 heures.

13- Ouvrir le puits après 48 heures à la ligne de torche et dégorgé le puits, utiliser CT pour dégorgé le puits (kick off) par l'azote si nécessaire.

14- Une fois que le débit puits est confirmée, démonter tous les équipements et mettre le puits en production.

15- Evaluer le puits par test de Jaugeage.

---

# Annexe II

---

Outils de l'échantillonnage.

**Schlumberger**



## Echantillonnage de fond



Client: Sonatrach

Field: Hassi Messaoud

Wells: Various.


# 1 introduction:

Dans ce document, vous trouverez, le diagramme des outils, la procédure d'exécution afin de réaliser un échantillonnage de fond sur des puits en rigless.

# 3 Toolstring diagrams:

## BHA#1

Control trou, en utilisant gauge cutter de diametre adapte a chaque puits, ainsi que deux sets de stem barres et mechanical jar de 30''

Schlumberger			SLICKLINE STRING DIAGRAM						
Client SP-OP		Well	Field	Job Reference	Rig Rigless	Run	Date	Engineer / Specialist	
Outer diameter (in)	Specific OD (in)	Fishing neck (in)	Assembly	Tool length ft (m)	Top connection	Bottom connection	Description		
1.88	1.88	1.750"		0.23 m	1.5" QL		1 1/2" Rope Socket (0.108")		
1.88	1.88	1.750"		1.50 m	1.875" QL	1.875" QL	1 1/2" x 5' Stem		
1.500"	1.88	1.750"		1.50 m	1.875" QL	1.875" QL	1 1/2" x 5' Stem		
1.88	1.88	1.750"		2.1 m	1.875" QL	1.875" QL	1 1/2" Spang Jars (30" Stroke)		
1.88	1.88	1.750"		0.10 m	1.875" QL	15/16"-10	Wireline Crossover		
2.00	2.00			0.22 m	15/16"-10		Gauge Cutter		
Total Length				5.65 m					

**BHA#2**

Toolstring principale contenant deux echantillonneurs



**Toolstring Diagram**

**Run #1**

Start Here

Tools		Running Toolstring		Sample Depths
<input type="radio"/> 1	Crossover	Quicklock:	0.28 m	
<input type="radio"/> 2	Quicklock			
<input type="radio"/> 3-4	Knuckle			
<input type="radio"/> 5-7	Bullnose			
<input type="radio"/> 8-10	Gauge	Single Phase		
<input type="radio"/> 11-12	SRS	Reservoir Sampler 1	4.14 m	
	NRS			
	HSC1	Quicklock:	0.28 m	
	HSC2	Knuckle Joint:	0.23 m	
	HSC3			
	Units			
	<input type="radio"/> Metric	Single Phase		
	<input type="radio"/> Oilfield	Reservoir Sampler 2	4.14 m	
		Quicklock:	0.08 m	

Page 1

**Toolstring Information**

Tool String Length		m
Total Length:	9.15	
Sampler Connection:	15/16" sucker rod	
Fishing Neck:	1.375"	34.8 mm
Sampler Max OD:	1.75"	44.5 mm
Sampler Weight:	75 lbs ea	
Total weight:	170lbs/ 77Kg	



# Annexe III

---

Les données PVT et les opérations effectuées sur les six puits étudiés.

<b>Opérations effectuées Sur le puits a</b>			
<b>Date Début</b>	<b>Date Fin</b>	<b>Opérations</b>	<b>Sous/opérations</b>
05/05/2018	05/05/2018	WIRELINE	Controle
16/03/2018	16/03/2018	WIRELINE	Controle
12/02/2018	12/02/2018	OPERATION SPECIALE	Reformat Clean out
05/02/2018	05/02/2018	WIRELINE	Controle
29/01/2018	29/01/2018	WIRELINE	Controle
23/11/2017	23/11/2017	WIRELINE	Controle
19/11/2017	19/11/2017	WIRELINE	Controle
15/11/2017	15/11/2017	WIRELINE	Controle
30/10/2017	30/10/2017	WIRELINE	Controle
03/10/2017	03/10/2017	OPERATION SPECIALE	Reformat Clean out
27/09/2017	27/09/2017	WIRELINE	Grattage Controle
03/09/2017	03/09/2017	WIRELINE	Controle
21/08/2017	21/08/2017	WIRELINE	Controle
13/08/2017	13/08/2017	WIRELINE	Controle
20/07/2017	20/07/2017	WIRELINE	Controle
11/07/2017	11/07/2017	WIRELINE	Controle
30/06/2017	30/06/2017	WIRELINE	Controle
13/06/2017	13/06/2017	OPERATION SPECIALE	Clean Out with Reformat
10/06/2017	10/06/2017	WIRELINE	Controle
25/05/2017	25/05/2017	WIRELINE	Controle
14/05/2017	14/05/2017	WIRELINE	Controle
10/05/2017	10/05/2017	WIRELINE	Controle
05/05/2017	05/05/2017	WIRELINE	Controle
14/04/2017	14/04/2017	WIRELINE	Controle
12/04/2017	12/04/2017	OPERATION SPECIALE	Nettoyage au reformat
02/04/2017	02/04/2017	WIRELINE	Controle
19/03/2017	19/03/2017	WIRELINE	Controle
03/03/2017	03/03/2017	WIRELINE	Controle
22/02/2017	22/02/2017	WIRELINE	Controle
10/02/2017	10/02/2017	WIRELINE	Grattage Controle
24/01/2017	24/01/2017	WIRELINE	Controle
18/01/2017	18/01/2017	OPERATION SPECIALE	Clean Out au réformat
16/01/2017	16/01/2017	WIRELINE	Controle
04/01/2017	04/01/2017	WIRELINE	Controle
30/12/2016	30/12/2016	WIRELINE	Controle
14/12/2016	14/12/2016	WIRELINE	Controle
07/12/2016	07/12/2016	WIRELINE	Controle
30/11/2016	30/11/2016	WIRELINE	Controle
25/11/2016	25/11/2016	WIRELINE	Controle
15/11/2016	15/11/2016	WIRELINE	Grattage Controle
08/11/2016	08/11/2016	WIRELINE	Controle
23/10/2016	23/10/2016	WIRELINE	Controle
13/10/2016	13/10/2016	WIRELINE	Controle
05/10/2016	05/10/2016	WIRELINE	Controle
22/09/2016	22/09/2016	WIRELINE	Controle
13/09/2016	13/09/2016	WIRELINE	Controle
09/09/2016	09/09/2016	WIRELINE	Controle
27/08/2016	27/08/2016	WIRELINE	Controle

24/08/2016	24/08/2016	OPERATION SPECIALE	Clean Out au Reformat.
21/08/2016	21/08/2016	WIRELINE	Controle
17/08/2016	17/08/2016	WIRELINE	Controle
10/08/2016	10/08/2016	WIRELINE	Controle
01/08/2016	01/08/2016	WIRELINE	Controle
20/07/2016	20/07/2016	WIRELINE	Controle
12/07/2016	12/07/2016	WIRELINE	Controle
03/07/2016	03/07/2016	WIRELINE	Controle
18/06/2016	18/06/2016	WIRELINE	Controle
03/06/2016	03/06/2016	WIRELINE	Controle
28/05/2016	28/05/2016	WIRELINE	Controle
20/05/2016	20/05/2016	WIRELINE	Controle
11/05/2016	11/05/2016	WIRELINE	Controle
06/05/2016	06/05/2016	WIRELINE	Controle
29/04/2016	29/04/2016	WIRELINE	Controle
18/04/2016	18/04/2016	WIRELINE	Controle
13/04/2016	13/04/2016	WIRELINE	Controle
05/04/2016	05/04/2016	WIRELINE	Controle
20/03/2016	20/03/2016	WIRELINE	Controle
05/03/2016	05/03/2016	WIRELINE	Controle
26/02/2016	26/02/2016	WIRELINE	Controle
20/02/2016	20/02/2016	WIRELINE	Controle
12/02/2016	12/02/2016	WIRELINE	Controle
07/02/2016	07/02/2016	WIRELINE	Grattage Controle
06/02/2016	06/02/2016	WIRELINE	Controle
05/02/2016	05/02/2016	WIRELINE	Controle
04/02/2016	04/02/2016	OPERATION SPECIALE	Reformat Clean out
30/01/2016	30/01/2016	WIRELINE	Controle
16/12/2015	16/12/2015	OPERATION SPECIALE	Clean Out with Reformat
14/12/2015	14/12/2015	WIRELINE	Controle
04/12/2015	04/12/2015	WIRELINE	Controle
06/11/2015	06/11/2015	WIRELINE	Controle
27/10/2015	27/10/2015	WIRELINE	Controle
03/09/2015	03/09/2015	WIRELINE	Grattage Controle
30/07/2015	30/07/2015	OPERATION SPECIALE	Clean Out au riformat
24/07/2015	24/07/2015	WIRELINE	Controle
01/05/2015	01/05/2015	OPERATION SPECIALE	Clean out with reformat + tube clean
30/04/2015	30/04/2015	OPERATION SPECIALE	Clean out reformat
22/04/2015	22/04/2015	OPERATION SPECIALE	Clean out reformat
18/11/2014	18/11/2014	WIRELINE	Grattage Controle
28/09/2014	28/09/2014	OPERATION SPECIALE	clean out au reformat
26/09/2014	26/09/2014	OPERATION SPECIALE	Reformat Clean Out
25/09/2014	25/09/2014	OPERATION SPECIALE	Clean out au Reformat
21/05/2014	21/05/2014	WIRELINE	Controle
23/05/2013	23/05/2013	OPERATION SPECIALE	TRT au Reformat day2: Squeeze
22/05/2013	22/05/2013	OPERATION SPECIALE	TRT au Reformat Day1 T/C and C/O
14/02/2012	14/02/2012	OPERATION SPECIALE	TC/Reformat

## ANNEXE: 03

12/01/2012	08/02/2012	SNUBBING	-----
03/07/2011	31/07/2011	SNUBBING	-----
24/01/2011	24/01/2011	WIRELINE	Controle
22/01/2011	22/01/2011	OPERATION SPECIALE	Nettoyage au reformat
21/01/2011	21/01/2011	OPERATION SPECIALE	Nettoyage au reformat
08/01/2011	08/01/2011	WIRELINE	Controle
24/12/2010	24/12/2010	OPERATION SPECIALE	Nettoyage au reformat
18/12/2010	18/12/2010	WIRELINE	Grattage Controle
19/02/2010	19/02/2010	WIRELINE	Controle
17/02/2010	17/02/2010	WIRELINE	Controle
23/01/2010	23/01/2010	WIRELINE	Mesure de pression PFD
09/12/2009	09/12/2009	WIRELINE	Controle
01/12/2009	01/12/2009	WIRELINE	Controle
16/11/2009	16/11/2009	OPERATION SPECIALE	NETTOYAGE AU REFORMAT
15/11/2009	15/11/2009	OPERATION SPECIALE	Nettoyage au reformat
20/04/2009	20/04/2009	OPERATION SPECIALE	Clean out
18/04/2009	18/04/2009	WIRELINE	Controle
08/04/2009	08/04/2009	WIRELINE	Mesure de pression LBU
27/12/2007	27/12/2007	OPERATION SPECIALE	CLEAN OUT
21/10/2007	21/10/2007	WIRELINE	Instrumentation
15/10/2007	15/10/2007	COMPLETION	-----
04/10/2007	04/10/2007	OPERATION SPECIALE	ko
26/09/2007	30/09/2007	DIAGRAPHIE	-----

Test	Date	PG (kg/cm <sup>2</sup> )	PFD (kg/cm <sup>2</sup> )	PT (kg/cm <sup>2</sup> )	Debit (m/h)		IP	HKP	HKL	HKL (Hw * Kyz)	Skin	Duse	Remarque
DST	14/10/2007	469.06	383.47	168.8	Huile	20.65	.325	--	165	-	-.05	9.53	Horizontal dans le D1, Vs 1200 m, azimuth N327, incl 86.20.

Jaugeages :

**PUITS :a**

Date Mesure	Diam. Duse (mm)	Unité Sépar.	Débit (m <sup>3</sup> /h)			Pression (kg/cm <sup>2</sup> )			Temp. Huile (°C)	K Psi	Débit Eau (l/h)		Observations
			Huile	Gaz	GOR	Press. Tete	Press. Pipe	Press. Separ.			Récupérée	Injectée	
11/10/2007	9.53	1440	20.65	2641.48	128	168.8	10	4.89	40	0.4729	0	0	-----
03/01/2008	9	655	16.96	2447.15	144	159	19	4.28	30	0.4894	0	0	-----
13/03/2008	9	-	14.83	1709.28	115	135	19.3	6.93	41	0.475	0	0	-----
20/06/2008	9	655	10.99	1977.98	180	128	17.2	4.28	36	0.6081	0	0	-----
17/07/2008	13	720	18.8	2133.71	113	97	22	6.83	49	0.522	0	0	-----
11/10/2008	11	720	14.66	2421.04	165	98.5	20.5	6.42	40	0.5035	0	0	-----
19/01/2009	11	655	13.17	1717.45	130	89	16.8	5.71	32	0.5062	0	0	-----
16/02/2009	11	600	12.99	2689.89	207	85	20	4.79	32	0.4901	0	0	-----
25/04/2009	11	655	13.13	1881.08	143	86	16.2	4.18	36	0.4905	0	0	-----
16/08/2009	11	-	12.88	1779.21	138	80	17.6	3.26	41	0.4653	0	0	-----
10/12/2009	11	1440	12.89	2008.61	156	80	18.4	4.45	40	0.465	0	0	-----
05/01/2010	12.7	-	15.18	2026.31	133	69.8	19	5.3	16	0.446	0	0	-----

## ANNEXE: 03

16/04/2010	12.7	Vx29	13.65	1819.00	133	59.1	18.4	--	--	0.4201	0	0	-----
22/07/2010	12.7	1440	12.6	1693.89	134	55.6	18	4.28	45	0.4281	0	0	-----
13/11/2010	12.7	-	9.76	1485.11	152	47	18	5	41	0.467	0	0	-----
25/12/2010	12.7	600	12.24	1927.47	157	62	18	4.89	29	0.4915	0	0	-----
08/02/2011	12.7	-	10.87	1430.61	132	57	18.3	4.23	28	0.5089	0	0	-----
16/05/2011	12.7	1440	10.43	1010.81	97	48	20.5	21.21	37	0.4465	0	0	-----
06/08/2011	13	655	8.63	1344.46	156	40	18	6.32	36	0.4692	0	0	-----
18/10/2011	13	600	5.75	745.76	130	29.8	17	4.08	27	0.5241	0	0	-----
17/02/2012	13	600	13	1355.65	104	50.2	16.8	4.59	31	0.3907	0	0	-----
13/05/2012	13	600	10.8	1635.04	151	45.2	14.8	4.28	42	0.4235	0	0	-----
19/07/2012	13	600	9.02	1400.15	155	39.5	15.5	4.49	36	0.4431	0	0	-----
25/09/2012	13	600	9.19	1383.70	151	36.5	15.2	4.49	39	0.4019	0	0	-----
28/11/2012	13	Vx29	9.78	1242.20	127	35	14.7	--	--	0.3622	0	0	-----
17/01/2013	13	Vx29	9.34	1162.20	124	34.6	14.7	--	--	0.3749	0	0	-----
16/05/2013	13	Vx29	9.3	1196.50	129	34.2	14.3	--	--	0.372	0	0	-----
05/06/2013	13	600	11.76	1815.87	154	39	14.8	4.28	37	0.3357	0	0	-----
27/08/2013	13	-	10.4	957.26	92	35.8	13.3	4.08	44	0.3483	0	0	-----
17/11/2013	13	600	9.85	1436.72	146	32	13.8	4.28	32	0.3288	0	0	-----
22/06/2014	13	Vx29	9.4	1213.03	129	28	14.8	--	27	0.3013	0	0	-----
24/07/2014	13	Vx29	7.83	955.80	122	22.7	13.5	--	--	0.2935	0	0	-----
05/10/2014	13	1440	11.93	1191.80	100	32.8	13.5	13.36	36	0.2782	0	0	-----
10/01/2015	13	1440	12.06	1141.51	95	31.2	15	14.58	32	0.2618	0	0	-----
27/04/2015	16	FastQ	7.12	1186.06	167	20.4	13	--	15	0.4213	0	0	-----
03/05/2015	16	1440	11.16	1075.74	96	30	12.6	12.54	36	0.3952	0	0	-----
22/07/2015	16	600	10	1626.18	163	28	14.1	4.28	42	0.4117	0	0	-----
02/08/2015	16	1440	12.12	1191.10	98	29.49	12.89	13.65	42	0.3578	0	0	-----
10/01/2016	16	Vx29	9.98	1265.72	127	27.5	14.4	--	20	0.4051	0	0	-----
06/02/2016	16	655	9.6	1061.88	111	27	14	4.59	37	0.4135	0	0	-----
26/04/2016	16	1440	11.01	884.38	80	27.76	15.53	15.3	40	0.3707	0	0	-----
31/07/2016	16	Vx29	8.76	1074.42	123	27	20	--	41	0.4533	0	0	-----
04/08/2016	16	-	9.4	1060.62	113	28	17	4.28	37	0.4378	0	0	-----
17/08/2016	16	Vx29	9.31	1160.21	125	26.2	15.5	--	32	0.4136	0	0	-----
22/08/2016	16	1440	8.66	795.49	92	22.3	13.6	13.26	42	0.3785	0	0	-----
13/09/2016	16	1440	10.33	877.71	85	27.11	15.39	15.55	34	0.386	0	0	-----
26/09/2016	16	1440	9.38	938.70	100	27	15.91	16.05	31	0.4234	0	0	-----
01/12/2016	16	-	7.08	1267.27	179	27.9	18.2	--	21.11	0.5798	0	0	-----
06/12/2016	16	-	8.68	846.43	97	26	20.6	3.87	29	0.4228	0	0	-----
15/01/2017	16	1440	9.4	826.48	88	26.6	16.2	15.81	31	0.4161	0	0	-----
19/01/2017	16	1440	9.06	783.94	87	26	17.5	17.34	37	0.4221	0	0	-----
20/04/2017	16	Vx29	8.71	1186.40	136	25.1	13.6	--	--	0.424	0	0	-----
13/07/2017	16	Vx29	8.55	1097.30	128	25	16.6	--	33	0.4298	0	0	-----
01/10/2017	16	-	9.58	2826.95	295	21.49	13.25	--	39	0.3299	0	0	-----
15/10/2017	16	-	8.48	948.12	112	25.1	13.9	--	34	0.4353	0	0	-----
11/12/2017	16	Vx29	8.77	1123.70	128	24.3	13.2	--	--	0.4074	0	0	-----
30/01/2018	16	-	8.28	1033.93	125	24.6	14	4.28	31	0.437	0	0	-----
12/03/2018	16	Vx29	8.23	1045.78	127	23.8	14.4	--	34	0.4253	0	0	-----

## ANNEXE: 03

CARACTERISTIQUES PETROPHYSIQUES DU RESERVOIR														
DECOUPAGE			RESULTATS - CAROTTE						INTERPRETATION - ELAN					
DRAIN	TOIT (metres)	MUR	EPAIS. (m)	EPAIS.EFF (m)	PERMEA. (md)	PHIE. (%)	So (%)	Sw (%)	SILT. (m)	Interv-interp	EPAI.EF (m)	PHIE	Sw	volume Clay
ID	MD	3412---3742	330							3422-3472	30.87	0.06	0.28	0.07
	TVD	3355---3379	24											
D1	MD	3472---4233	761							3472-4134	644.93	0.07	0.19	0.07
	TVD	3379---3415	36											
ZP	MD	4134---4233	99							4134-4233	98.09	0.08	0.18	0.10
	TVD	3411---3415	4.0											
R2	MD	4233---4468(fd)	235							4233-4436	203.00	0.09	0.17	0.06
	TVD	3415---3434(fd)	19											

## Opérations effectuées Sur le puits b

Date Début	Date Fin	Opérations	Sous/opérations
07/05/2018	07/05/2018	WIRELINE	Grattage Controle
12/03/2018	12/03/2018	OPERATION SPECIALE	Nettoyage au reformat
06/03/2018	06/03/2018	WIRELINE	Grattage Controle
01/01/2018	01/01/2018	WIRELINE	Grattage Controle
14/11/2017	14/11/2017	OPERATION SPECIALE	Traitement au reformat- xylene: squeeze
13/11/2017	13/11/2017	OPERATION SPECIALE	TRt au Ref-Xylène Day1
22/10/2017	22/10/2017	WIRELINE	Grattage Controle
17/10/2017	17/10/2017	OPERATION SPECIALE	clean out Reformat
16/10/2017	16/10/2017	WIRELINE	Grattage Controle
05/10/2017	05/10/2017	WIRELINE	Grattage Controle
31/08/2017	31/08/2017	OPERATION SPECIALE	Kick Off après TRT au Réf
30/08/2017	30/08/2017	OPERATION SPECIALE	TRT au Réformat Day2 (Sqze)
29/08/2017	29/08/2017	OPERATION SPECIALE	Clean out au Réformat,
08/08/2017	08/08/2017	OPERATION SPECIALE	CLEAN OUTREFORMAT
07/08/2017	07/08/2017	OPERATION SPECIALE	Rig up + test equipments
29/07/2017	29/07/2017	WIRELINE	Grattage Controle
21/05/2017	21/05/2017	WIRELINE	Grattage Controle
30/04/2017	30/04/2017	OPERATION SPECIALE	Reformat Clean out
18/02/2017	18/02/2017	WIRELINE	Grattage Controle
23/01/2017	23/01/2017	OPERATION SPECIALE	Clean Out au Reformat
20/12/2016	20/12/2016	OPERATION SPECIALE	Clean out reformat
12/12/2016	12/12/2016	WIRELINE	Grattage Controle
24/11/2016	24/11/2016	OPERATION SPECIALE	Clean Out au Reformat
19/11/2016	19/11/2016	WIRELINE	Grattage Controle
20/10/2016	20/10/2016	WIRELINE	Grattage Controle
21/08/2016	21/08/2016	WIRELINE	Grattage Controle
15/08/2016	15/08/2016	OPERATION SPECIALE	Clean Out au reformat.
30/07/2016	30/07/2016	WIRELINE	Grattage Controle
04/07/2016	04/07/2016	OPERATION SPECIALE	Reformat Clean out

30/06/2016	30/06/2016	WIRELINE	Grattage Controle
12/06/2016	12/06/2016	WIRELINE	Grattage Controle
19/04/2016	19/04/2016	WIRELINE	Grattage Controle
12/03/2016	12/03/2016	WIRELINE	Grattage Controle
08/03/2016	08/03/2016	OPERATION_SPECIALE	Clean Out au reformat
21/02/2016	21/02/2016	WIRELINE	Grattage Controle
02/01/2016	02/01/2016	WIRELINE	Grattage Controle
04/12/2015	04/12/2015	OPERATION_SPECIALE	Clean out reformat
11/11/2015	13/11/2015	WIRELINE	Grattage Controle
25/10/2015	25/10/2015	WIRELINE	Grattage Controle
24/10/2015	24/10/2015	WIRELINE	Grattage Controle
17/10/2015	17/10/2015	OPERATION_SPECIALE	clean out with reformate
17/09/2015	17/09/2015	WIRELINE	Grattage Controle
28/07/2015	28/07/2015	WIRELINE	Grattage Controle
23/07/2015	23/07/2015	WIRELINE	Grattage Controle
19/06/2015	19/06/2015	WIRELINE	Grattage Controle
18/05/2015	18/05/2015	WIRELINE	Grattage Controle
14/04/2015	14/04/2015	WIRELINE	Grattage Controle
30/03/2015	30/03/2015	OPERATION_SPECIALE	Nettoyage au reformat
03/03/2015	03/03/2015	WIRELINE	Grattage Controle
25/01/2015	25/01/2015	WIRELINE	Grattage Controle
27/12/2014	27/12/2014	WIRELINE	Mesure de pression SBU
21/12/2014	21/12/2014	WIRELINE	Mesure de pression SBU
15/12/2014	15/12/2014	WIRELINE	Grattage Controle
20/11/2014	20/11/2014	WIRELINE	Grattage Controle
06/11/2014	06/11/2014	WIRELINE	Grattage Controle
18/10/2014	18/10/2014	OPERATION_SPECIALE	Nettoyage au reformat
12/10/2014	12/10/2014	WIRELINE	Mesure de pression LBU
03/09/2014	03/09/2014	WIRELINE	Grattage Controle
21/07/2014	21/07/2014	OPERATION_SPECIALE	CLEAN OUT REFORMAT
09/06/2014	09/06/2014	WIRELINE	Grattage Controle
04/06/2014	04/06/2014	OPERATION_SPECIALE	TC & Reformate Treatment
05/05/2014	05/05/2014	WIRELINE	Mesure de pression PFD
01/05/2014	01/05/2014	OPERATION_SPECIALE	Nettoyage au reformat
23/04/2014	23/04/2014	WIRELINE	Mesure de pression PFD
21/04/2014	21/04/2014	WIRELINE	Mesure de pression PFD
12/11/2013	12/11/2013	OPERATION_SPECIALE	Nettoyage au Reformat
06/11/2013	06/11/2013	WIRELINE	Mesure de pression LBU
24/09/2013	24/09/2013	OPERATION_SPECIALE	Nettoyage au reformat
19/08/2013	19/08/2013	WIRELINE	Grattage Controle
07/07/2013	07/07/2013	WIRELINE	Grattage Controle
07/07/2013	07/07/2013	WIRELINE	Grattage Controle
01/03/2013	01/03/2013	WIRELINE	Grattage Controle
15/02/2013	15/02/2013	OPERATION_SPECIALE	Kick off
14/02/2013	14/02/2013	OPERATION_SPECIALE	Traitement au reformat
13/02/2013	13/02/2013	OPERATION_SPECIALE	Traitement reformat
28/01/2013	28/01/2013	WIRELINE	Grattage Controle
30/11/2012	30/11/2012	WIRELINE	Grattage Controle
29/09/2012	29/09/2012	DIAGRAPHIE	-----
08/09/2012	08/09/2012	WIRELINE	Grattage Controle

## ANNEXE: 03

<b>06/09/2012</b>	<b>06/09/2012</b>	<b>OPERATION SPECIALE</b>	<b>Mise sous E/T</b>
<b>01/09/2012</b>	<b>01/09/2012</b>	<b>WIRELINE</b>	<b>Grattage Controle</b>
<b>28/08/2012</b>	<b>28/08/2012</b>	<b>OPERATION SPECIALE</b>	<b>Mise sous E/T</b>
<b>12/06/2012</b>	<b>12/06/2012</b>	<b>WIRELINE</b>	<b>Instrumentation</b>
<b>07/06/2012</b>	<b>07/06/2012</b>	<b>DIAGRAPHIE</b>	<b>-----</b>
<b>31/05/2012</b>	<b>03/06/2012</b>	<b>DIAGRAPHIE</b>	<b>-----</b>
<b>03/05/2011</b>	<b>04/05/2011</b>	<b>DIAGRAPHIE</b>	<b>-----</b>

Test	Date	PG (kg/cm <sup>2</sup> )	PFD (kg/cm <sup>2</sup> )	PT (kg/cm <sup>2</sup> )	Debit (m/h)	IP	HKP	HKL	HKL (Hw * Kyz)	Skin	Duse	Remarque
DST	29/05/2012	469.63	336.81	132.2	Huile 11.6	.102	--	-	260	2.04	9.53	Reservoir QH , test @ 3440 m. Pg @ 3280m abs et Pfd @ -3089 m.
PFD	21/04/2014	null	248.18	66	Huile 6.86	--	--	-	-	-	9	Duree Test 9H, PFD@-3135m.
BUILD UP	27/12/2014	439.98	233	26	Huile 5.37	.027	--	-	102	4.57	9	PFD@-3096, Pression fin remontee est considere comme Pg @3280m abs.

Date Mesure	Diam. Duse (mm)	Unité Sépar.	Débit (m <sup>3</sup> /h)		GOR	Pression (kg/cm <sup>2</sup> )			Temp. Huile (°C)	K Psi	Débit Eau (l/h)		Observations
			Huile	Gaz		Press. Tete	Press. Pipe	Press. Separ.			Récupérée	Injectée	
27/05/2012	9.53	-	11.6	2127.66	183	132.2	10	3.26	42	0.6594	0	0	-----
08/10/2012	9	720	9.04	1556.06	172	83	39	5.91	33	0.4791	0	0	-----
28/11/2012	9	720	7.56	1002.70	133	73.5	36.8	4.28	21	0.5077	0	0	-----
19/01/2013	9	-	6.37	924.94	145	69	23	5.3	20	0.5654	0	0	-----
19/02/2013	9	-	7.13	767.94	108	37	30.9	4.69	26	0.2445	0	0	-----
22/03/2013	9	600	6.73	950.86	141	67.5	41.2	5.71	26	0.5236	0	0	-----
27/05/2013	9	720	6.71	1147.83	171	65	41.8	5	29	0.5057	0	0	-----
18/08/2013	9	655	6.28	1137.58	181	62	34	5.3	35	0.5154	0	0	-----
28/10/2013	9	-	4.75	589.09	124	60	39	3.57	26	0.6595	0	0	-----
24/11/2013	9	720	5.98	762.38	128	61.5	43	4.28	19	0.537	0	0	-----
27/01/2014	9	-	5.94	511.00	86	56	28.8	5.1	26	0.4923	0	0	-----
09/05/2014	9	-	5.93	1068.15	180	55.2	28.4	4.28	28	0.4863	0	0	-----
27/06/2014	9	600	4.74	736.87	155	47.8	30.5	4.28	28	0.5262	0	0	-----
31/07/2014	9	600	5.52	703.42	127	43	28.5	4.28	29	0.4063	0	0	-----
09/10/2014	9	600	5.54	720.86	130	47	26	4.18	27	0.4432	0	0	-----
18/12/2014	9	600	5.59	710.38	127	49.2	31.2	4.08	16	0.459	0	0	-----
17/02/2015	9	600	5.18	524.77	101	50	32	4.69	18	0.5033	0	0	-----
01/04/2015	9	600	4.77	768.33	161	42	25.7	4.59	22	0.4598	0	0	-----
30/07/2015	9	Vx29	5.96	811.02	136	46.8	30.5	--	40.5	0.4096	0	0	-----
02/10/2015	9	Vx29	5.95	800.85	135	44.8	29.3	--	30.9	0.3933	0	0	-----
05/11/2015	9	600	5.17	474.82	92	44.8	29.3	4.59	22	0.4527	0	0	-----
07/12/2015	9	600	5.54	1051.05	190	48	29.5	4.28	27	0.4526	0	0	-----
20/01/2016	9	1440	6.26	657.42	105	46.4	31.6	31.92	26	0.3868	0	0	-----
14/03/2016	9	-	5.16	686.59	133	47	35.8	4.28	23	0.4701	0	0	-----
11/07/2016	9	1440	5.12	408.27	80	46.3	35.8	36.3	35	0.4627	0	0	-----
26/07/2016	9	-	4.72	830.35	176	42	31.5	3.16	33	0.4647	0	0	-----
10/09/2016	9	1440	4.72	670.96	142	44.1	34.8	35.38	27	0.4699	0	0	-----
02/11/2016	9	1440	5.26	719.91	137	41.2	10.3	9.69	26	0.4086	0	0	-----
13/11/2016	9	1440	8.79	410.96	47	41.5	31.5	5.1	16	0.2442	0	0	-----
01/12/2016	9	1440	3.61	370.18	103	39.8	35	4.28	12	0.4674	0	0	-----
26/12/2016	9	600	3.99	483.50	121	41.3	34.5	4.89	18	0.4873	0	0	-----
20/01/2017	9	600	4.21	473.12	112	39.4	30.8	4.28	13	0.4748	0	0	-----
12/02/2017	9	600	4.78	607.31	127	36.5	8.4	4.08	20	0.3988	0	0	-----
19/02/2017	9	Vx29	5.16	669.20	130	36.6	10.4	--	16	0.3703	0	0	-----
05/05/2017	9	-	5.14	897.86	175	35	11.5	4.28	27	0.3553	0	0	-----
19/08/2017	9	600	3.94	738.73	187	33	10	4.28	31	0.4371	0	0	-----
11/09/2017	9	600	3.97	688.35	174	32	10	3.47	24	0.4211	0	0	-----
29/10/2017	9	600	3.56	321.07	90	29.5	8.8	4.28	26	0.4321	0	0	-----
15/12/2017	9	-	4.81	778.37	162	35	13	4.38	13	0.3799	0	0	-----
06/02/2018	9	Vx29	4.25	658.15	155	29.8	14.2	--	15.6	0.3661	0	0	-----
30/03/2018	9	-	3.98	507.32	127	30.9	14.7	4.28	20	0.4052	0	0	-----

CARACTERISTIQUES PETROPHYSIQUES DU RESERVOIR														
DECOUPAGE				RESULTATS - CAROTTE						INTERPRETATION - ELAN 8"3/8				
DRAIN	TOIT	MUR	EPAIS.	EPAIS.UTI	PERMEA.	PHIE.	So	Sw	SILT.	INTER.INTER	PERM	PHIE	Sw	VCL
	(metres)	(m)	(m)	(m)	(md)	(%)	(%)	(%)	(m)		(md)	(%)	(%)	(%)
QH	3317	-- 3432	115	47.8	---	---	--	--			--	7.0	22	6.0
GEA	3432	-- 3466	34	00	---	---	--	--			--	00	00	00
A E G	3466	-- 3706	29	00	---	---	--	--			--	00	00	00

### Opérations effectuées Sur le puits C

Date Début	Date Fin	Opérations	Sous/opérations
23/04/2018	23/04/2018	DIAGRAPHIE	-----
18/04/2018	18/04/2018	OPERATION SPECIALE	Nettoyage au Reformat
13/04/2018	13/04/2018	WIRELINE	Grattage Controle
10/02/2018	10/02/2018	OPERATION SPECIALE	Clean out with reformat
06/02/2018	06/02/2018	WIRELINE	Grattage Controle
08/01/2018	08/01/2018	OPERATION SPECIALE	Clean out au Réformat
04/01/2018	04/01/2018	OPERATION SPECIALE	Clean out au Réf
27/12/2017	27/12/2017	WIRELINE	Grattage Controle
28/10/2017	28/10/2017	WIRELINE	Grattage Controle
14/10/2017	14/10/2017	OPERATION SPECIALE	clean out with Tw
28/09/2017	28/09/2017	WIRELINE	Grattage Controle
02/09/2017	02/09/2017	WIRELINE	Grattage Controle
20/08/2017	20/08/2017	OPERATION SPECIALE	clean out with reformat
19/08/2017	19/08/2017	OPERATION SPECIALE	montage équipements et test
09/07/2017	09/07/2017	WIRELINE	Repechage
07/07/2017	07/07/2017	OPERATION SPECIALE	Clean Out,
30/06/2017	30/06/2017	WIRELINE	Repechage
29/06/2017	29/06/2017	WIRELINE	Instrumentation
28/06/2017	28/06/2017	WIRELINE	Repechage
27/06/2017	27/06/2017	WIRELINE	Repechage
26/06/2017	26/06/2017	WIRELINE	Repechage
25/06/2017	25/06/2017	WIRELINE	Repechage
24/06/2017	24/06/2017	WIRELINE	Repechage

## ANNEXE: 03

23/06/2017	23/06/2017	WIRELINE	Repechage
22/06/2017	22/06/2017	WIRELINE	Repechage
21/06/2017	21/06/2017	WIRELINE	Repechage
20/06/2017	20/06/2017	WIRELINE	Grattage Controle
18/06/2017	18/06/2017	WIRELINE	Grattage Controle
27/05/2017	27/05/2017	OPERATION SPECIALE	Clean Out a l'ET
03/05/2017	03/05/2017	WIRELINE	Grattage Controle
05/04/2017	05/04/2017	OPERATION SPECIALE	Clean Out with Reformat
01/04/2017	01/04/2017	WIRELINE	Grattage Controle
21/02/2017	21/02/2017	WIRELINE	Grattage Controle
11/02/2017	11/02/2017	OPERATION SPECIALE	Clean Out,
26/12/2016	26/12/2016	WIRELINE	Grattage Controle
01/12/2016	01/12/2016	OPERATION SPECIALE	Clean Out,
26/11/2016	26/11/2016	WIRELINE	Grattage Controle
21/10/2016	21/10/2016	WIRELINE	Grattage Controle
02/10/2016	02/10/2016	OPERATION SPECIALE	Clean Out au reformat
22/08/2016	22/08/2016	WIRELINE	Grattage Controle
06/08/2016	06/08/2016	WIRELINE	Grattage Controle
03/07/2016	03/07/2016	OPERATION SPECIALE	Clean out
25/06/2016	25/06/2016	WIRELINE	Repechage
08/06/2016	08/06/2016	OPERATION SPECIALE	Clean Out Au Reformat
25/05/2016	25/05/2016	WIRELINE	Grattage Controle
04/05/2016	04/05/2016	OPERATION SPECIALE	Clean Out au Riformat
14/04/2016	14/04/2016	WIRELINE	Grattage Controle
12/03/2016	12/03/2016	WIRELINE	Grattage Controle
05/03/2016	05/03/2016	OPERATION SPECIALE	Clean Out
21/02/2016	21/02/2016	WIRELINE	Grattage Controle
21/01/2016	21/01/2016	OPERATION SPECIALE	Clean out Reformat
11/01/2016	11/01/2016	WIRELINE	Grattage Controle
06/12/2015	06/12/2015	WIRELINE	Mesure de pression LBU
25/11/2015	25/11/2015	WIRELINE	Mesure de pression LBU
10/11/2015	10/11/2015	WIRELINE	Grattage Controle
28/10/2015	28/10/2015	OPERATION SPECIALE	Kick Off
27/10/2015	27/10/2015	OPERATION SPECIALE	Traitement au reformat
26/10/2015	26/10/2015	OPERATION SPECIALE	jet blaster with TC and riformat
25/10/2015	25/10/2015	OPERATION SPECIALE	Clean out au TC with Jet Blaster
24/10/2015	24/10/2015	WIRELINE	Grattage Controle
18/10/2015	18/10/2015	OPERATION SPECIALE	Clean Out TW + reformat
28/09/2015	28/09/2015	WIRELINE	Grattage Controle
28/07/2015	28/07/2015	WIRELINE	Grattage Controle
23/07/2015	23/07/2015	WIRELINE	Grattage Controle
31/05/2015	31/05/2015	WIRELINE	Grattage Controle
25/04/2015	25/04/2015	WIRELINE	Grattage Controle
03/04/2015	03/04/2015	OPERATION SPECIALE	Squeeze Reformat
02/04/2015	02/04/2015	OPERATION SPECIALE	TRT au riformat + TC
08/03/2015	08/03/2015	OPERATION SPECIALE	Clean out With Reformat
03/03/2015	03/03/2015	WIRELINE	Grattage Controle
02/02/2015	02/02/2015	WIRELINE	Grattage Controle
27/12/2014	27/12/2014	WIRELINE	Grattage Controle

06/11/2014	06/11/2014	WIRELINE	Grattage Controle
31/10/2014	31/10/2014	OPERATION_SPECIALE	CO with reformat
19/10/2014	19/10/2014	WIRELINE	Grattage Controle
14/09/2014	14/09/2014	WIRELINE	Grattage Controle
10/09/2014	10/09/2014	OPERATION_SPECIALE	Clean out
29/08/2014	29/08/2014	OPERATION_SPECIALE	Nettoyage au reformat
19/08/2014	19/08/2014	WIRELINE	Grattage Controle
24/07/2014	24/07/2014	OPERATION_SPECIALE	clean out
20/07/2014	20/07/2014	OPERATION_SPECIALE	Clean Out
22/06/2014	22/06/2014	WIRELINE	Grattage Controle
05/06/2014	05/06/2014	OPERATION_SPECIALE	clean out
22/04/2014	22/04/2014	OPERATION_SPECIALE	Clean out
19/04/2014	19/04/2014	WIRELINE	Grattage Controle
28/03/2014	28/03/2014	OPERATION_SPECIALE	Clean Out
15/02/2014	15/02/2014	OPERATION_SPECIALE	CLEAN OUT
15/02/2014	15/02/2014	OPERATION_SPECIALE	-----
15/02/2014	15/02/2014	OPERATION_SPECIALE	CLEAN OUT
11/12/2013	11/12/2013	OPERATION_SPECIALE	Clean out
10/10/2013	10/10/2013	WIRELINE	Grattage Controle
22/09/2013	22/09/2013	OPERATION_SPECIALE	Clean out
17/08/2013	17/08/2013	WIRELINE	Grattage Controle
07/07/2013	07/07/2013	WIRELINE	Grattage Controle
07/07/2013	07/07/2013	WIRELINE	Grattage Controle
30/03/2013	30/03/2013	OPERATION_SPECIALE	Clean out
26/03/2013	26/03/2013	WIRELINE	Instrumentation
25/03/2013	25/03/2013	OPERATION_SPECIALE	Allegement de la colonne
29/11/2012	29/11/2012	WIRELINE	Instrumentation
21/11/2012	22/11/2012	DIAGRAPHIE	-----
23/10/2012	23/10/2012	DIAGRAPHIE	-----

ANNEXE: 03

Test	Date	PG (kg/cm <sup>2</sup> )	PFD (kg/cm <sup>2</sup> )	PT (kg/cm <sup>2</sup> )	Debit (m/h)	IP	HKP	HKL	HKL (Hw * Kyz)	Skin	Duse	Remarque
DST	17/11/2012	464.46	284.1	87.1	Huile 8.84	.056	--	-	146	3.23	9.53	Test realise @ 3420 m (reservoir QH), Approf. @ Td : 3461 m, Pg @3280m abs et Pfd @3062 m.
BUILD UP	06/12/2015	420.15	190	25.3	Huile 1.98	.009	--	-	51	10.8	12.5	PG @ -3280 m,PFD @ -3100 m.

Date Mesure	Diam. Duse (mm)	Unité Sépar.	Débit (m <sup>3</sup> /h)		GOR	Pression (kg/cm <sup>2</sup> )			Temp. Huile (°C)	K Psi	Débit Eau (l/h)		Observations
			Huile	Gaz		Press. Tete	Press. Pipe	Press. Separ.			Récupérée	Injectée	
16/11/2012	9.53	1440	8.84	954.80	108	87.1	7	6.83	34	0.5701	0	0	-----
04/04/2013	10	600	7.5	1219.16	163	69	42.2	5.2	29	0.5804	0	0	-----
28/05/2013	10	720	6.72	1211.78	180	56	41	5.4	27	0.5257	0	0	-----
27/10/2013	12.7	600	5.91	1132.35	191	47	35	5.1	30	0.7709	0	0	-----
23/01/2014	12.7	600	7.55	923.37	122	42	28	5.2	22	0.5397	0	0	-----
10/05/2014	12.7	-	5.14	1079.86	210	54	27.1	4.38	27	1.0191	0	0	-----
26/06/2014	12.7	600	5.91	659.16	112	44.3	29.5	5.3	31	0.7272	0	0	-----
02/08/2014	12.7	600	6.51	936.53	144	46.5	28	5.1	29	0.6926	0	0	-----
08/10/2014	12	600	7.9	1155.61	146	27.4	23	5	28	0.2718	0	0	-----
18/12/2014	12.7	600	6.75	1047.72	155	35.5	27.2	4.28	23	0.503	0	0	-----
19/02/2015	12.7	600	5.99	689.67	115	36.5	31.2	3.87	17	0.5123	0	0	-----
02/05/2015	12.5	600	4.74	734.04	155	30.5	24	4.28	28	0.586	0	0	-----
03/08/2015	12.5	Vx29	4.65	618.00	133	33.7	30.7	--	36.6	0.4937	0	0	-----
02/10/2015	12.5	Vx29	5.44	732.13	135	33.5	27.6	--	32.4	0.5339	0	0	-----
20/10/2015	12.5	600	1.98	265.86	135	24.5	23	4.59	28	0.7225	0	0	-----
04/11/2015	12.5	600	1.98	206.02	104	25.25	24.25	4.08	24	0.6105	0	0	-----
20/01/2016	12.5	600	5.57	783.01	141	26.7	3.5	2.14	21	0.4521	0	0	-----
15/03/2016	12.5	-	5.56	1517.39	273	27.4	6.6	4.28	22	0.4644	0	0	-----
16/05/2016	12.5	600	5.73	676.18	118	27.5	14.5	4.23	27	0.4521	0	0	-----
09/07/2016	12.5	-	5.89	372.13	63	28	10.5	3.06	35	0.4485	0	0	-----
31/07/2016	12.5	1440	4.53	601.97	133	30	27	4.89	32	0.473	0	0	-----
30/09/2016	12.5	600	5.51	963.72	175	28	7.5	3.67	32	0.4791	0	0	-----
21/10/2016	12.5	Vx29	5.34	725.36	136	22.6	8.4	--	27	0.399	0	0	-----
15/11/2016	12.5	1440	3.97	498.11	125	35	30.5	4.08	22	0.6903	0	0	-----
03/12/2016	12.5	600	6.33	852.99	135	29	6.5	5.3	27	0.4322	0	0	-----
10/01/2017	12.5	600	5.95	817.74	137	28	7.3	4.28	24	0.4439	0	0	-----
18/02/2017	12.5	Vx29	6.67	873.90	131	25	10	--	23	0.3534	0	0	-----
30/04/2017	12.5	-	6.33	993.95	157	25	9.5	4.19	26	0.3722	0	0	-----
01/08/2017	12.5	Vx29	4.89	648.97	133	25.6	9	--	41.3	0.4931	0	0	-----
27/08/2017	12.5	Vx29	5.53	784.34	142	28.4	10.3	--	37	0.484	0	0	-----
02/10/2017	12.5	Vx29	5.67	796.47	141	27.8	9.8	--	26.6	0.4625	0	0	-----
01/11/2017	12.5	-	4.93	636.25	129	25.6	8.7	3.06	30	0.4897	0	0	-----
25/01/2018	12.5	-	4.77	401.12	84	22	12.3	12.54	12	0.4352	0	0	-----
15/03/2018	12.5	-	4.48	397.96	89	22.6	13.1	13.26	26	0.4757	0	0	-----

CARACTERISTIQUES PETROPHYSIQUES DU RESERVOIR														
DECOUPAGE			RESULTATS - CAROTTE						INTERPRETATION - DIAGRAPHIES					
DRAIN	TOIT (metres)	MUR	EPAIS. (m)	EPAIS.EFF (m)	PERMEA. (md)	PHIE. (%)	So (%)	Sw (%)	SILT. (m)	EPAI.UT (m)	PERMEA. (mD)	PHIE. (%)	Sw (%)	VCL (%)
G.OUARLA	3272m	- 3307m	35							01.41	02	8.2	07	70
QH	3307m	-3426.5m	119.5							81.96	10	10	21	03
GEA	3426.5m	-3457.5m	31							05.03	06	08	24	07
AEG	3457.5m	-3463.5m	06							----	--	--	--	--

<b>Opérations effectuées Sur le puits d</b>			
<b>Date Début</b>	<b>Date Fin</b>	<b>Opérations</b>	<b>Sous/opérations</b>
05/05/2018	05/05/2018	WIRELINE	Grattage Controle
19/04/2018	19/04/2018	WIRELINE	Grattage Controle
07/04/2018	07/04/2018	WIRELINE	Grattage Controle
02/02/2018	02/02/2018	OPERATION SPECIALE	clean out Reformat
16/01/2018	16/01/2018	WIRELINE	Grattage Controle
24/11/2017	24/11/2017	OPERATION SPECIALE	Kick Off
21/11/2017	21/11/2017	OPERATION SPECIALE	CLEAN OUT
12/11/2017	12/11/2017	WIRELINE	Grattage Controle
17/10/2017	17/10/2017	WIRELINE	Controle
01/10/2017	01/10/2017	OPERATION SPECIALE	clean out reformat
24/09/2017	24/09/2017	WIRELINE	Grattage Controle
22/08/2017	22/08/2017	WIRELINE	Grattage Controle
21/07/2017	21/07/2017	OPERATION SPECIALE	Nettoyage au reformat
15/07/2017	15/07/2017	WIRELINE	Grattage Controle
11/06/2017	11/06/2017	WIRELINE	Grattage Controle
29/04/2017	29/04/2017	WIRELINE	Grattage Controle
29/03/2017	29/03/2017	OPERATION SPECIALE	Clean Out,
24/03/2017	24/03/2017	WIRELINE	Grattage Controle
22/02/2017	22/02/2017	WIRELINE	Grattage Controle
13/01/2017	13/01/2017	OPERATION SPECIALE	Clean Out
09/01/2017	09/01/2017	WIRELINE	Mesure de pression PFS
08/01/2017	08/01/2017	WIRELINE	Mesure de pression PFS
25/12/2016	25/12/2016	WIRELINE	Grattage Controle
29/11/2016	29/11/2016	OPERATION SPECIALE	Clean Out,
26/11/2016	26/11/2016	WIRELINE	Grattage Controle
20/10/2016	20/10/2016	WIRELINE	Grattage Controle
09/09/2016	09/09/2016	WIRELINE	Grattage Controle
28/08/2016	28/08/2016	WIRELINE	Grattage Controle
26/08/2016	26/08/2016	OPERATION SPECIALE	Clean Out OH
03/07/2016	03/07/2016	WIRELINE	Controle
11/06/2016	11/06/2016	WIRELINE	Grattage Controle
07/06/2016	07/06/2016	OPERATION SPECIALE	-----
07/06/2016	07/06/2016	OPERATION SPECIALE	clean out
29/05/2016	29/05/2016	WIRELINE	Grattage Controle
15/05/2016	15/05/2016	OPERATION SPECIALE	Clean out
09/04/2016	09/04/2016	WIRELINE	Grattage Controle
08/03/2016	08/03/2016	WIRELINE	Grattage Controle
01/03/2016	01/03/2016	OPERATION SPECIALE	Clean Out au riformat
14/02/2016	14/02/2016	WIRELINE	Grattage Controle
12/01/2016	12/01/2016	OPERATION SPECIALE	Clean Out au riformat
02/01/2016	02/01/2016	WIRELINE	Grattage Controle
02/11/2015	02/11/2015	WIRELINE	Controle

## ANNEXE: 03

30/10/2015	30/10/2015	WIRELINE	Controle
21/09/2015	21/09/2015	WIRELINE	Grattage Controle
25/08/2015	25/08/2015	OPERATION_SPECIALE	CLEAN -OUT & squeez versol II
02/08/2015	02/08/2015	WIRELINE	Grattage Controle
17/06/2015	17/06/2015	OPERATION_SPECIALE	clean out
16/06/2015	16/06/2015	OPERATION_SPECIALE	Mise en Production
03/05/2015	03/06/2015	WORKOVER	-----
19/04/2015	19/04/2015	OPERATION_SPECIALE	Kill Well
28/02/2015	28/02/2015	OPERATION_SPECIALE	Circulation inverse
25/02/2015	25/02/2015	DIAGRAPHIE	-----
14/01/2015	14/01/2015	OPERATION_SPECIALE	Kill Well reverse circulation *
31/12/2014	31/12/2014	WIRELINE	Instrumentation
29/12/2014	29/12/2014	WIRELINE	Instrumentation
19/12/2013	19/12/2013	OPERATION_SPECIALE	Check Depth & kick Off
13/12/2013	13/12/2013	OPERATION_SPECIALE	Clean Out
12/10/2013	12/10/2013	WIRELINE	Grattage Controle
01/10/2013	01/10/2013	OPERATION_SPECIALE	Clean out
01/09/2013	01/09/2013	OPERATION_SPECIALE	Kick off
09/08/2013	09/08/2013	WIRELINE	Grattage Controle
25/07/2013	25/07/2013	OPERATION_SPECIALE	Clean out
24/06/2013	24/06/2013	WIRELINE	Grattage Controle
12/06/2013	12/06/2013	WIRELINE	Grattage Controle
28/05/2013	28/05/2013	WIRELINE	Grattage Controle
06/05/2013	06/05/2013	OPERATION_SPECIALE	Clean out
02/05/2013	02/05/2013	WIRELINE	Grattage Controle
18/04/2013	18/04/2013	WIRELINE	Grattage Controle
05/03/2013	05/03/2013	WIRELINE	Grattage Controle
15/02/2013	15/02/2013	WIRELINE	Controle
15/02/2013	15/02/2013	OPERATION_SPECIALE	Clean out
28/12/2012	28/12/2012	WIRELINE	Mesure de pression PFS
26/12/2012	26/12/2012	WIRELINE	Mesure de pression PFS
05/07/2012	05/07/2012	WIRELINE	Grattage Controle
22/06/2012	22/06/2012	OPERATION_SPECIALE	kick off
05/06/2012	05/06/2012	OPERATION_SPECIALE	Cv out
26/05/2012	26/05/2012	WIRELINE	Grattage Controle
07/05/2012	07/05/2012	OPERATION_SPECIALE	Clean out
03/04/2012	03/04/2012	OPERATION_SPECIALE	C out
07/03/2012	07/03/2012	WIRELINE	Controle
16/01/2012	16/01/2012	OPERATION_SPECIALE	Mise En Production
11/02/2010	11/02/2010	COMPLETION	-----
05/02/2010	05/02/2010	DIAGRAPHIE	-----
29/01/2010	29/01/2010	DIAGRAPHIE	-----
16/01/2010	16/01/2010	DIAGRAPHIE	-----
23/12/2009	23/12/2009	DIAGRAPHIE	-----
17/12/2009	17/12/2009	DIAGRAPHIE	-----

ANNEXE: 03

Test	Date	PG (kg/cm <sup>2</sup> )	PFD (kg/cm <sup>2</sup> )	PT (kg/cm <sup>2</sup> )	Debit (m/h)	IP	HKP	HKL	HKL (Hw* Kyz)	Skin	Duse	Remarque
DST	11/01/2010	457.35	-999.25	--	Huile 0	--	--	-	-	-	-	Test @ 3380 m (phase 8"1/2) dans les Quartzites de Hamra, non eruptif (sec), la Pv consideree comme PG.
DST	29/01/2010	446.25	222.88	41.6	Huile 4.8	.021	--	-	47.2	4.4	9.53	Test @ 3556 m, Cambrien, Pfd @ 3443.9 m.
PFS	28/12/2012	455.09	--	230.89	--	--	--	-	-	-	-	PFS
PFS	09/01/2017	398	--	162.04	--	--	--	-	-	-	-	PFS

Date Mesure	Diam. Duse (mm)	Unité Sépar.	Débit (m <sup>3</sup> /h)		GOR	Pression (kg/cm <sup>2</sup> )			Temp. Huile (°C)	K Psi	Débit Eau (l/h)		Observations
			Huile	Gaz		Press. Tete	Press. Pipe	Press. Separ.			Récupérée	Injectée	
29/01/2010	9.53	-	4.8	408.37	85	41.6	10	3.47	15	0.5014	0	0	-----
02/02/2012	12.7	720	3.2	313.35	98	32	31	5	9	0.4419	0	0	-----
19/01/2013	12.7	-	2.8	430.32	154	16	12.6	4.28	15	0.5353	0	0	-----
18/08/2013	11	600	3.17	379.39	120	21.2	16.5	6.12	26	0.4889	0	0	-----
31/10/2013	11	-	2.79	247.19	89	19	13	4.08	19	0.5103	0	0	-----
20/07/2015	9.5	655	1.58	277.61	176	17.5	11.5	4.08	31	0.639	0	0	-----
04/10/2015	9.5	Vx29	2.82	393.58	140	18.7	13.2	--	29.7	0.3818	0	0	-----
02/03/2016	9.5	655	2.39	528.59	222	23.2	12.8	4.28	21	0.5594	0	0	-----
05/06/2016	9.5	-	1.97	465.25	236	17.3	6.7	4.28	31	0.5054	0	0	-----
30/06/2016	9.5	Vx29	2.29	360.67	157	15.4	10	--	43	0.3862	0	0	-----
09/10/2016	9.5	-	2.37	194.50	82	17.5	6.2	3.87	27	0.4243	0	0	-----
25/01/2017	9.5	1440	2.93	511.71	175	23.5	14.4	14.48	16	0.4613	0	0	-----
19/02/2017	9.5	Vx29	2.32	383.54	165	20.5	12.9	--	17	0.5074	0	0	-----
22/04/2017	9.5	600	1.8	252.80	141	15.5	11	4.08	17	0.4963	0	0	-----
08/02/2018	9.5	600	2.61	483.70	186	22	14	4.28	12	0.4854	0	0	-----
04/05/2018	9.5	Vx29	1.78	298.98	168	18.8	16.3	--	27	0.5103	17	0	-----

CARACTERISTIQUES PETROPHYSIQUES DU RESERVOIR													
DECOUPAGE			RESULTATS - CAROTTE						INTERPRETATION - ELAN				
DRAIN	TOIT MUR (metres)	EPAIS. (m)	EPAIS.EFF (m)	PERMEA. (md)	PHIE. (%)	So (%)	Sw (%)	SILT. (m)	INTER.INTER	EPAI.EF (m)	PHIE (%)	Sw (%)	VCL (%)
QH	3357.0--3391.0	34.0	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
GEA	3391.0--3427.0	36.0	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
A E G	3427.0--3468.0	41.0	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Z ALT	3468.0--3489.0	17.0	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ri	3489.0--3535.0	46.0	---	---	---	---	---	---	3493--3553	60.0	7.0	4.0	4.0
Ra	3535.0--3595.0	60.0	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

<b>Opérations effectuées Sur le puits e</b>			
<b>Date Début</b>	<b>Date Fin</b>	<b>Opérations</b>	<b>Sous/opérations</b>
15/04/2018	15/04/2018	OPERATION SPECIALE	Clean out au Réformat + KO
08/04/2018	08/04/2018	WIRELINE	Controle
25/03/2018	25/03/2018	WIRELINE	Controle
25/02/2018	25/02/2018	WIRELINE	Controle
03/02/2018	03/02/2018	OPERATION SPECIALE	kick off
31/01/2018	31/01/2018	OPERATION SPECIALE	Treatment with TC+ Ref
29/01/2018	29/01/2018	WIRELINE	Controle
28/12/2017	28/12/2017	WIRELINE	Controle
17/12/2017	17/12/2017	WIRELINE	Controle
30/11/2017	30/11/2017	OPERATION SPECIALE	Reformat Clean out
24/11/2017	24/11/2017	WIRELINE	Controle
12/11/2017	12/11/2017	WIRELINE	Controle
31/10/2017	31/10/2017	WIRELINE	Controle
24/10/2017	24/10/2017	WIRELINE	Grattage Controle
20/10/2017	20/10/2017	WIRELINE	Grattage Controle
27/09/2017	27/09/2017	OPERATION SPECIALE	Kick off apres traitement
26/09/2017	26/09/2017	OPERATION SPECIALE	Reformat treatment
22/09/2017	22/09/2017	WIRELINE	-----
07/09/2017	07/09/2017	WIRELINE	Controle
02/09/2017	02/09/2017	WIRELINE	Controle
22/08/2017	22/08/2017	WIRELINE	Controle
18/08/2017	18/08/2017	OPERATION SPECIALE	Kick off
17/08/2017	17/08/2017	OPERATION SPECIALE	squeez reformat
15/08/2017	15/08/2017	OPERATION SPECIALE	Tube clen & reformat
12/08/2017	12/08/2017	OPERATION SPECIALE	Annulus test
08/08/2017	08/08/2017	OPERATION SPECIALE	Tests des annulaires
01/08/2017	01/08/2017	WIRELINE	Grattage Controle
04/07/2017	04/07/2017	WIRELINE	Controle
02/07/2017	02/07/2017	OPERATION SPECIALE	Clean Out Reformat
22/06/2017	22/06/2017	WIRELINE	Controle
17/06/2017	17/06/2017	WIRELINE	Controle
16/06/2017	16/06/2017	WIRELINE	Grattage Controle
07/06/2017	07/06/2017	WIRELINE	Controle
22/05/2017	22/05/2017	WIRELINE	Controle
21/05/2017	21/05/2017	OPERATION SPECIALE	Pulsonix Acid + reformat
12/05/2017	12/05/2017	WIRELINE	Controle
05/05/2017	05/05/2017	WIRELINE	Grattage Controle

03/04/2017	03/04/2017	OPERATION_SPECIALE	Kick Off après TRt au Reformat
02/04/2017	02/04/2017	OPERATION_SPECIALE	TRT au Réformat,
31/03/2017	31/03/2017	OPERATION_SPECIALE	Kick Off après TRT au Réformat
29/03/2017	29/03/2017	WIRELINE	Controle
18/03/2017	18/03/2017	WIRELINE	Grattage Controle
11/03/2017	11/03/2017	WIRELINE	Controle
27/02/2017	27/02/2017	WIRELINE	Controle
20/02/2017	20/02/2017	WIRELINE	Controle
18/02/2017	18/02/2017	OPERATION_SPECIALE	clean out Reformat
03/02/2017	03/02/2017	WIRELINE	Controle
18/01/2017	18/01/2017	WIRELINE	Controle
07/01/2017	07/01/2017	WIRELINE	Controle
28/12/2016	28/12/2016	OPERATION_SPECIALE	Reformate squeeze
27/12/2016	27/12/2016	OPERATION_SPECIALE	Clean Out with Reformate + TW+Tube Clean
15/12/2016	15/12/2016	WIRELINE	Controle
01/12/2016	01/12/2016	WIRELINE	Controle
20/11/2016	20/11/2016	WIRELINE	Controle
30/10/2016	30/10/2016	OPERATION_SPECIALE	Clean out Reformate
17/10/2016	17/10/2016	OPERATION_SPECIALE	Clean out au reformat,
15/09/2016	15/09/2016	WIRELINE	Controle
31/07/2016	31/07/2016	WIRELINE	Controle
07/07/2016	07/07/2016	WIRELINE	Controle
25/05/2016	25/05/2016	WIRELINE	Controle
24/05/2016	24/05/2016	WIRELINE	Controle
01/05/2016	01/05/2016	OPERATION_SPECIALE	Kick Off apris TRT
30/04/2016	30/04/2016	OPERATION_SPECIALE	TRT au Riformat
29/04/2016	29/04/2016	OPERATION_SPECIALE	Clean Out au Reformat
23/03/2016	23/03/2016	OPERATION_SPECIALE	Clean Out With Reformat
19/03/2016	19/03/2016	WIRELINE	Grattage Controle
16/12/2015	16/12/2015	WIRELINE	Controle
14/11/2015	14/11/2015	OPERATION_SPECIALE	Kick Off
13/11/2015	13/11/2015	OPERATION_SPECIALE	TRT au riformat
06/10/2015	06/10/2015	WIRELINE	Controle
14/08/2015	14/08/2015	OPERATION_SPECIALE	Clean out
13/08/2015	13/08/2015	OPERATION_SPECIALE	Day1: Rig up + test equipments
07/06/2015	07/06/2015	OPERATION_SPECIALE	Clean Out au riformat
08/04/2015	08/04/2015	OPERATION_SPECIALE	Kick Off
07/04/2015	07/04/2015	OPERATION_SPECIALE	TRT au Reformat Day2: Squeeze
06/04/2015	06/04/2015	OPERATION_SPECIALE	TRT au Reformat Day1 T/c+Ref au Pulsonix
11/02/2015	11/02/2015	OPERATION_SPECIALE	C/O au reformat
07/01/2015	07/01/2015	WIRELINE	Controle
21/12/2014	21/12/2014	WIRELINE	Controle
06/11/2014	06/11/2014	WIRELINE	Controle
20/10/2014	20/10/2014	WIRELINE	Controle
13/10/2014	13/10/2014	WIRELINE	Controle
01/10/2014	01/10/2014	WIRELINE	Controle

## ANNEXE: 03

27/09/2014	27/09/2014	OPERATION_SPECIALE	CLEAN -OUT REFORMAT
18/09/2014	18/09/2014	WIRELINE	Grattage Controle
15/08/2014	15/08/2014	WIRELINE	Controle
19/07/2014	19/07/2014	WIRELINE	Controle
12/05/2014	12/05/2014	OPERATION_SPECIALE	Reformat Clean Out
28/08/2013	28/08/2013	OPERATION_SPECIALE	CLEAN OUT
20/01/2013	20/01/2013	OPERATION_SPECIALE	Clean out reformat
25/12/2012	25/12/2012	WIRELINE	Grattage Controle
05/08/2012	05/08/2012	OPERATION_SPECIALE	TRT au reformat, day2: Squeeze
04/08/2012	04/08/2012	OPERATION_SPECIALE	TRT au reformat day1: T/C
02/02/2012	02/02/2012	OPERATION_SPECIALE	Pulsonic /ref
01/02/2012	01/02/2012	OPERATION_SPECIALE	c out/reformat
31/01/2012	31/01/2012	OPERATION_SPECIALE	Pulsonic
08/07/2011	08/07/2011	WIRELINE	Controle
07/07/2011	07/07/2011	WIRELINE	Controle
06/05/2011	06/05/2011	OPERATION_SPECIALE	C out/Ref
05/02/2011	05/02/2011	OPERATION_SPECIALE	Kick Off
04/02/2011	04/02/2011	OPERATION_SPECIALE	T/C+traitement reformat
17/10/2010	17/10/2010	OPERATION_SPECIALE	Clean out a l' E/T (Note Sce mesure)
05/10/2010	05/10/2010	WIRELINE	Mesure de pression LBU
25/09/2010	25/09/2010	WIRELINE	Mesure de pression LBU
15/04/2010	15/04/2010	WIRELINE	Controle
01/03/2010	01/03/2010	OPERATION_SPECIALE	Clean out
06/02/2010	06/02/2010	WIRELINE	Mesure de pression PFD
16/11/2009	16/11/2009	WIRELINE	Controle
18/04/2009	18/04/2009	OPERATION_SPECIALE	CLEAN OUT
07/12/2008	07/12/2008	OPERATION_SPECIALE	Clean out
15/10/2004	15/10/2004	OPERATION_SPECIALE	kick off
14/09/2004	14/09/2004	WIRELINE	Instrumentation
12/09/2004	12/09/2004	WIRELINE	Instrumentation
11/09/2004	11/09/2004	WIRELINE	Instrumentation
17/07/2004	17/07/2004	WIRELINE	Instrumentation
14/07/2004	14/07/2004	WIRELINE	Instrumentation
29/06/2004	14/09/2004	WORKOVER	-----
06/05/2004	06/05/2004	DIAGRAPHIE	-----
05/02/2004	05/02/2004	WIRELINE	Controle
12/01/2004	12/01/2004	OPERATION_SPECIALE	CLEAN OUT
11/01/2004	11/01/2004	WIRELINE	Controle
10/01/2004	02/03/2004	SNUBBING	-----
09/01/2004	09/01/2004	WIRELINE	Grattage Controle
28/10/1999	28/10/1999	WIRELINE	Grattage Controle
20/09/1997	20/09/1997	WIRELINE	Mesure de pression F.O
03/08/1997	03/08/1997	WIRELINE	Grattage Controle
02/06/1996	02/06/1996	WIRELINE	Grattage Controle
02/05/1996	02/05/1996	WIRELINE	Grattage Controle
17/10/1995	17/10/1995	WIRELINE	Mesure de pression PFS
25/11/1994	25/11/1994	WIRELINE	Grattage Controle
24/11/1994	24/11/1994	WIRELINE	Mesure de pression PFS

## ANNEXE: 03

08/04/1983	25/04/1983	COMPLETION	-----
------------	------------	------------	-------

Test	Date	PG (kg/cm <sup>2</sup> )	PFD (kg/cm <sup>2</sup> )	PT (kg/cm <sup>2</sup> )	Debit (m/h)	IP	HKP	HKL	HKL (Hw * Kyz)	Skin	Duse	Remarque
DST	05/04/1983	467.6	260.67	49	Huile 5.86	.028	15.7	41.3	--	-2.3	9.5	-
EP BU	17/06/1983	463.7	243.3	43.5	Huile 4.06	.019	-	-	--	0	9.5	-
BUILD UP	18/03/1984	450	229	34	Huile 2.86	.013	-	-	--	-	9.5	PG estimee.
PFS	25/01/1985	441.77	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	15/05/1986	439.73	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	07/11/1988	434.38	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	12/09/1989	430.25	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	15/05/1990	424.96	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	17/03/1991	422.86	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
BUILD UP	05/01/1993	414.1	222.39	21	Huile 1.12	.006	32	-	--	17.8	9	-
PFS	24/11/1994	402.45	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	19/09/1997	404.42	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	27/01/1998	414.17	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	29/12/1998	393.32	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
DST	04/09/2004	418.2	338.05	104.01	Huile 18.57	.24	--	145	430	-1.88	12.7	Puits repris en short radius dans le D4, VS 500 m, Azimut N170.
PFD	06/02/2010	null	251	35	Huile 4.88	--	--	-	-	-	9.53	Sampling, PFD@-3178 m instable.
PFD	15/04/2010	null	243.27	44	Huile 5.86	--	--	-	-	-	9.53	Sampling, PFD@-3182 m instable.

## PUITS :e

Date Mesure	Diam. Duse (mm)	Unité Sépar.	Débit (m <sup>3</sup> /h)		GOR	Pression (kg/cm <sup>2</sup> )			Temp. Huile (°C)	K Psi	Débit Eau (l/h)		Observations
			Huile	Gaz		Press. Tete	Press. Pipe	Press. Separ.			Récupérée	Injectée	
22/05/1984	9.5	-	2.72	--	104	33.7	28.1	7.3	--	0.646	0	0	-----
01/09/2004	12.7	740	18.8	3121.54	166	102	12	6.83	53	0.5264	0	0	-----
21/10/2004	9.53	1440	11.69	1802.35	154	118.1	22.1	5.3	30	0.5844	0	0	-----
29/11/2004	9.53	740	11.81	1802.83	153	108.2	20.2	3.16	32	0.5302	0	0	-----
07/04/2005	10	720	10.27	1598.82	156	96.1	17.5	4.28	28	0.5902	0	0	-----
07/02/2006	9.53	655	6.77	1027.16	152	59.8	18.2	6.02	20	0.5112	0	0	-----
01/04/2006	9.53	655	10.21	1328.97	130	86.9	25.4	6.02	34	0.4923	0	0	-----
11/11/2006	9.53	720	9.88	965.57	98	80.4	19.6	5.71	28	0.471	0	0	-----
03/05/2007	9.53	720	8.27	1491.12	180	76.5	19.2	6.02	32	0.5353	0	0	-----
22/09/2007	9.53	600	8.26	821.60	99	73	18.5	5	33	0.5114	0	0	-----
22/01/2008	9.53	655	8.15	1216.47	149	70	19.3	4.89	22	0.4972	0	0	-----
21/04/2008	9.53	720	7.47	800.50	107	67	17.7	4.69	33	0.5188	0	0	-----
11/08/2008	9.53	600	7.88	879.24	112	65	20.6	5.51	30	0.477	0	0	-----
11/09/2008	9.53	-	7.87	1034.16	131	67.1	21	5.3	32	0.4932	0	0	-----
03/03/2009	9.53	600	5.94	772.25	130	48	18	4.08	26	0.4677	0	0	-----
22/04/2009	9.53	600	6.33	858.57	136	53	19	4.79	27	0.4846	0	0	-----
09/08/2009	9.53	-	5.9	705.50	120	43.8	21	3.87	33	0.4298	0	0	-----
23/12/2009	9.53	1440	5.27	540.55	103	40.6	13.3	4.69	28	0.446	0	0	-----
21/02/2010	9.53	-	3.6	184.90	51	40	21	4.28	15	0.6429	0	0	-----
21/03/2010	9.53	1440	5.86	1053.68	180	46	23.2	4.08	28	0.4542	0	0	-----
05/08/2010	9.53	600	2.79	139.55	50	30.5	21	2.75	20	0.6333	0	0	-----

## ANNEXE: 03

14/08/2010	9.53	655	2.37	334.43	141	34	29.5	5	27	0.696	0	0	-----
10/11/2010	9	600	8.34	944.54	113	69.5	31	5.51	22	0.4347	0	0	-----
27/01/2011	9	Vx29	5.65	669.10	118	43.8	21.2	--	15	0.4047	0	0	-----
08/02/2011	9	600	7.93	808.42	102	68.2	20	4.33	24	0.4488	0	0	-----
08/03/2011	9	-	7.95	723.06	91	67	19.8	4.69	22	0.44	0	0	-----
16/05/2011	9	600	5.91	820.67	139	50.1	22.2	4.28	31	0.4425	0	0	-----
13/09/2011	9	Vx29	5.51	633.00	115	41.2	20.7	--	--	0.3903	0	0	-----
17/11/2011	9	Vx29	4.67	521.90	112	46	21	--	15	0.5137	0	0	-----
07/02/2012	9	1440	6.94	530.25	76	48.41	18.98	20.21	17	0.3641	0	0	-----
21/02/2012	9	Vx29	6.27	701.00	112	45	20.3	--	15	0.3746	0	0	-----
02/08/2012	9	1440	5.18	417.98	81	41	20	19.88	32	0.4129	0	0	-----
15/08/2012	9	720	5.93	1186.35	200	50	19	5.1	28	0.4404	0	0	-----
19/11/2012	9	720	5.57	542.31	97	47	18.5	4.69	21	0.4406	0	0	-----
29/01/2013	9	Vx29	5.23	591.00	113	40.1	17.2	--	15	0.4001	0	0	-----
30/03/2013	9	Vx29	4.88	553.65	113	40.8	21.7	--	26	0.4362	0	0	-----
20/06/2013	9	Vx29	4.57	548.60	120	37.4	19.6	--	--	0.4269	0	0	-----
14/08/2013	9	1440	3.91	270.66	69	29.35	19.77	20.55	29	0.3917	0	0	-----
19/10/2013	9	655	4.16	475.44	114	33	19.6	4.59	24	0.4136	0	0	-----
04/07/2014	9	-	4.35	662.53	152	46.5	18	4.28	28	0.5584	0	0	-----
28/10/2014	9	Vx29	4.85	551.90	114	36	18.4	--	--	0.3875	0	0	-----
21/03/2015	9	1440	2.66	498.04	187	27.7	18	18.15	20	0.5427	50	0	-----
11/05/2015	9	1440	4.21	200.78	48	29.4	19.3	19.27	26	0.3642	0	0	-----
05/10/2015	9	FastQ	3.46	627.49	181	28.1	18.33	--	--	0.4236	630	0	-----
14/01/2016	9	600	3.99	450.70	113	31.6	18	4.28	17	0.4131	0	0	-----
19/07/2016	9	1440	3.84	283.45	74	28.89	18.84	19.48	28	0.3926	0	0	-----
15/02/2017	9	-	0.73	78.43	108	58	15	2.86	15	4.1757	0	0	-----
26/02/2017	9	1440	1.2	76.24	63	27.7	17	2.75	13	1.2026	0	0	-----
01/06/2017	9	600	2.78	210.22	76	34	18	3.77	22	0.6381	0	0	-----
27/08/2017	9	600	5.12	337.90	66	43	18.5	3.67	31	0.4381	0	0	-----
07/11/2017	9	Vx29	4.55	501.41	110	35.9	19.6	--	28	0.4119	0	0	-----
16/12/2017	9	600	3.39	299.11	88	41	18	4.08	19	0.6318	0	0	-----
05/02/2018	9	-	5.2	494.36	95	40	23.5	5.2	15	0.4015	0	0	-----

CARACTERISTIQUES PETROPHYSIQUES DU RESERVOIR															
DECOUPAGE			RESULTATS - CAROTTES						INTERPRETATION PAR ELAN						
DRAIN	TOIT	MUR	EPAIS.	K	φ	So	Sw	EP-CAR	DENS-SILT	INTERVALLE INTERP	EP.INTERP	φ	Sw	Vcl	
	(m)	(m)	(m)	(md)	(%)	(%)	(%)	(m)		(m)	(m)	(%)	(%)	(%)	
D5	3415.0	3460.0	45.00	01.53	07.63	10.40	32.69	35.00	0.041	3421.00	3460.00	39.00	05.47	55.30	16.86
D4	3460.0	3491.0	31.00	09.83	06.96	11.63	19.45	29.00	0.031	3460.00	3491.00	31.00	06.45	27.51	07.73
D3	3491.0	3499.5	08.50	08.46	08.46	11.91	26.81	08.50	0.085	3491.00	3498.00	07.00	05.59	41.53	10.33

<b>Opérations effectuées Sur le puits f</b>			
<b>Date Début</b>	<b>Date Fin</b>	<b>Opérations</b>	<b>Sous/opérations</b>
<b>09/03/2018</b>	<b>09/03/2018</b>	<b>OPERATION_SPECIALE</b>	<b>Kick Off après TRT</b>
<b>08/03/2018</b>	<b>08/03/2018</b>	<b>OPERATION_SPECIALE</b>	<b>TRT au Reformat a travers CCE</b>
<b>03/02/2018</b>	<b>10/02/2018</b>	<b>SNUBBING</b>	<b>-----</b>
<b>31/12/2017</b>	<b>31/12/2017</b>	<b>OPERATION_SPECIALE</b>	<b>Clean out au refo</b>
<b>21/12/2017</b>	<b>21/12/2017</b>	<b>WIRELINE</b>	<b>Controle</b>
<b>16/12/2017</b>	<b>16/12/2017</b>	<b>WIRELINE</b>	<b>Controle</b>
<b>24/11/2017</b>	<b>24/11/2017</b>	<b>WIRELINE</b>	<b>Controle</b>
<b>19/10/2017</b>	<b>19/10/2017</b>	<b>WIRELINE</b>	<b>Controle</b>
<b>19/09/2017</b>	<b>19/09/2017</b>	<b>WIRELINE</b>	<b>Controle</b>
<b>21/07/2017</b>	<b>21/07/2017</b>	<b>OPERATION_SPECIALE</b>	<b>Nettoyage au Reformat</b>
<b>04/06/2017</b>	<b>04/06/2017</b>	<b>OPERATION_SPECIALE</b>	<b>Clean out au Reformat</b>
<b>09/05/2017</b>	<b>09/05/2017</b>	<b>OPERATION_SPECIALE</b>	<b>Kick Off</b>
<b>08/05/2017</b>	<b>08/05/2017</b>	<b>OPERATION_SPECIALE</b>	<b>day 2 Squeeze Reformat</b>
<b>07/05/2017</b>	<b>07/05/2017</b>	<b>OPERATION_SPECIALE</b>	<b>PULSONIX CO au TC &amp;</b>

## ANNEXE: 03

			<b>REFORMAT Day1</b>
21/03/2017	21/03/2017	OPERATION_SPECIALE	Clean Out au Reformat,
18/01/2017	18/01/2017	WIRELINE	Controle
01/01/2017	01/01/2017	WIRELINE	Controle
05/11/2016	05/11/2016	OPERATION_SPECIALE	Clean out au réformat
23/08/2016	23/08/2016	WIRELINE	Mesure de pression PFS
24/07/2016	24/07/2016	WIRELINE	Controle
13/05/2016	13/05/2016	OPERATION_SPECIALE	kick off
12/05/2016	12/05/2016	OPERATION_SPECIALE	Clean Out with reformat
26/04/2016	26/04/2016	OPERATION_SPECIALE	Squeeze reformat
02/04/2016	02/04/2016	OPERATION_SPECIALE	kick off Apre treatment
27/03/2016	27/03/2016	OPERATION_SPECIALE	KICK OFF
26/03/2016	26/03/2016	OPERATION_SPECIALE	Squeeze reformat
25/03/2016	25/03/2016	OPERATION_SPECIALE	TRT au reformat . Day1
28/01/2016	28/01/2016	OPERATION_SPECIALE	Reformat Clean out
21/12/2015	21/12/2015	OPERATION_SPECIALE	clean out reformat
19/12/2015	19/12/2015	WIRELINE	Controle
06/12/2015	06/12/2015	WIRELINE	Controle
15/11/2015	15/11/2015	OPERATION_SPECIALE	Clean Out au rifformat
18/10/2015	18/10/2015	WIRELINE	Controle
30/09/2015	30/09/2015	WIRELINE	Controle
27/07/2015	27/07/2015	OPERATION_SPECIALE	Kick Off
26/07/2015	26/07/2015	OPERATION_SPECIALE	Squeeze reformat
25/07/2015	25/07/2015	OPERATION_SPECIALE	TRT au rifformat Day 1
19/07/2015	19/07/2015	WIRELINE	Controle
19/04/2015	19/04/2015	OPERATION_SPECIALE	Kick off
18/04/2015	18/04/2015	OPERATION_SPECIALE	Squeeze Reformat
17/04/2015	17/04/2015	OPERATION_SPECIALE	Cleanout
24/03/2015	24/03/2015	OPERATION_SPECIALE	Kick Off
23/03/2015	23/03/2015	OPERATION_SPECIALE	TRT au Reformat Day2: Squeeze
22/03/2015	22/03/2015	OPERATION_SPECIALE	TRT au Reformat Day1: Tube Clean
28/02/2015	28/02/2015	WIRELINE	Controle
26/01/2015	26/01/2015	OPERATION_SPECIALE	Clean Out au rifformat
17/12/2014	17/12/2014	WIRELINE	Controle
22/09/2014	22/09/2014	OPERATION_SPECIALE	Clean out Squeeze
29/05/2014	29/05/2014	OPERATION_SPECIALE	Clean Out and Squeeze reformat
05/04/2014	05/04/2014	WIRELINE	Controle
10/03/2014	10/03/2014	OPERATION_SPECIALE	C/O au Reformat
17/09/2013	17/09/2013	OPERATION_SPECIALE	Kick Off
22/08/2013	22/08/2013	OPERATION_SPECIALE	Kick off
21/08/2013	21/08/2013	OPERATION_SPECIALE	Squeeze Reformat day 2
19/08/2013	19/08/2013	OPERATION_SPECIALE	C O reformat + tube clean
22/05/2013	22/05/2013	OPERATION_SPECIALE	Kick off
21/05/2013	21/05/2013	OPERATION_SPECIALE	TRT au Reformat Day2: squeeze
20/05/2013	20/05/2013	OPERATION_SPECIALE	TRT au reformat day1
05/05/2013	05/05/2013	OPERATION_SPECIALE	Clean out reformat

12/03/2013	12/03/2013	WIRELINE	Grattage Controle
18/02/2013	18/02/2013	OPERATION SPECIALE	Nettoyage au reformat
21/01/2013	21/01/2013	OPERATION SPECIALE	C/O au reformat
05/09/2012	05/09/2012	OPERATION SPECIALE	C/O reformat
14/01/2012	14/01/2012	WIRELINE	Controle
21/10/2011	21/10/2011	OPERATION SPECIALE	KO
18/10/2011	18/10/2011	OPERATION SPECIALE	Trt Reformat
17/10/2011	17/10/2011	OPERATION SPECIALE	Trt au reformat1er phase
16/10/2011	16/10/2011	OPERATION SPECIALE	T/C+reformat
29/01/2011	29/01/2011	OPERATION SPECIALE	Kick Off
28/01/2011	28/01/2010	OPERATION SPECIALE	Traitement au reformat
20/05/2010	20/05/2010	OPERATION SPECIALE	C out/reformat
31/03/2010	31/03/2010	OPERATION SPECIALE	cout reformat
28/12/2009	28/12/2009	WIRELINE	Mesure de pression LBU
13/12/2009	13/12/2009	WIRELINE	Mesure de pression LBU
01/01/2009	01/01/2009	OPERATION SPECIALE	c out
07/06/2006	07/06/2006	OPERATION SPECIALE	CLEAN OUT
17/12/2005	17/12/2005	OPERATION SPECIALE	Clean out
08/11/2005	08/11/2005	DIAGRAPHIE	-----
11/10/2005	11/10/2005	WIRELINE	Instrumentation
11/09/2005	16/11/2005	WORKOVER	-----
14/08/2005	14/08/2005	OPERATION SPECIALE	Neutraalisation
16/01/2004	16/01/2004	WIRELINE	Mesure de pression PFS
10/01/2003	10/01/2003	WIRELINE	Mesure de pression PFS
10/01/2003	10/01/2003	WIRELINE	Controle
17/02/2002	17/02/2002	WIRELINE	Mesure de pression PFS
17/02/2002	17/02/2002	WIRELINE	Controle
09/01/2001	09/01/2001	WIRELINE	Cuillrage
20/01/2000	20/01/2000	WIRELINE	Grattage Controle
20/01/2000	20/01/2000	WIRELINE	Mesure de pression PFS
19/01/2000	19/01/2000	WIRELINE	Mesure de pression PFS
19/01/2000	19/01/2000	WIRELINE	Controle
19/08/1999	19/08/1999	WIRELINE	Mesure de pression PFS
19/08/1999	19/08/1999	WIRELINE	Controle
21/06/1999	21/06/1999	WIRELINE	Controle
21/06/1999	21/06/1999	WIRELINE	Mesure de pression PFS
13/08/1998	13/08/1998	WIRELINE	Grattage Controle
14/03/1998	14/03/1998	WIRELINE	Controle
13/03/1998	13/03/1998	WIRELINE	Controle
01/01/1998	15/01/1998	SNUBBING	-----
07/07/1997	07/07/1997	WIRELINE	Grattage Controle
30/11/1995	30/11/1995	WIRELINE	Mesure de pression PFD
21/09/1994	21/09/1994	WIRELINE	Controle
17/09/1994	17/09/1994	WIRELINE	Controle
26/07/1994	26/07/1994	WIRELINE	Controle
25/06/1994	25/06/1994	WIRELINE	Controle
22/06/1994	22/06/1994	WIRELINE	Controle
21/06/1994	21/06/1994	WIRELINE	Controle
22/07/1993	11/08/1993	SNUBBING	-----
19/03/1981	29/03/1981	COMPLETION	-----

## ANNEXE: 03

Test	Date	PG	PFD	PT	Debit		IP	HKP	HKL	HKL (Hw* Kyz)	Skin	Duse	Remarque
		(kg/cm <sup>2</sup> )	(kg/cm <sup>2</sup> )	(kg/cm <sup>2</sup> )	(m/h)								
DST	18/03/1981	433.3	332.71	100.9	Huile	11.02	.11	79.455	-	--	-2.6	9	-
EP BU	20/06/1981	432	228.58	39.1	Huile	4.48	.021	35	14	--	-2	9.5	-
BUILD UP	04/03/1986	381.02	262.36	24.8	Huile	1.96	.017	20	-	--	-3.1	9.5	-
PFS	11/12/1987	309.47	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	17/09/1988	315.82	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
BUILD UP	14/03/1989	320.03	208.99	19.6	Huile	1.31	.012	17	-	--	-2	7	-
PFD	06/01/1991	312	263.34	14.5	Huile	.75	.02	-	-	--	-	7	PFD
PFS	02/07/1991	315.41	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	12/11/1992	317.79	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
BUILD UP	17/09/1994	320.24	179.93	17.8	Huile	1.86	.013	18	-	--	-3.5	8	BU
PFD	30/11/1995	320	231.9	18	Huile	1.34	.02	-	-	--	-	8	-
PFS	30/12/1998	300.93	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	19/04/1999	317.34	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	21/06/1999	305.37	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	19/08/1999	308.29	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	20/01/2000	320.77	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	17/02/2002	284.8	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	11/01/2003	302.5	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	16/01/2004	286.27	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
PFS	01/02/2005	283.11	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-
DST	04/11/2005	325.92	261.53	63.2	Huile	11.74	.193	--	122	248	.42	12.7	Puits repris en short radius dans le D4, Vs 495 m, azimuth N109.5, PFD@-3141 m.
BUILD UP	28/12/2009	287.97	173.44	25.2	Huile	4.1	.037	--	58	-	-64	13.89	PFD@-3142 m.
PFS	23/08/2016	228.18	--	7.87	--	--	--	--	--	--	--	--	La colonne est remplie d'huile .

## PUITS : f

Date Mesure	Diam. Duse (mm)	Unité Sépar.	Débit (m <sup>3</sup> /h)		GOR	Pression (kg/cm <sup>2</sup> )			Temp Huile (°C)	K Psi	Débit Eau (l/h)		Observations
			Huile	Gaz		Press. Tete	Press. Pipe	Press. Separ.			Récupéré	Injecté	
14/06/1981	9.5	-	4.76	--	null	41.5	33.5	--	--	null	0	0	GOR_NON_REPRESENTATIF
26/11/1982	9.5	-	3.19	--	125	31.5	28.3	--	--	0.434	0	0	-----
05/04/1984	9.5	-	3.4	--	124	26.75	17.5	12.5	--	0.453	0	0	-----
31/01/1989	7	-	1.2	--	90	18	13.2	3.4	--	0.496	0	0	-----
10/11/1991	7	500	0.69	75.11	104	15	12.8	2.5	14	0.627	0	0	-----
20/08/1993	8	300	1.78	206.93	108	17.5	13	4.2	25	0.416	0	0	-----
17/10/1993	8	600	1.98	255.30	117	17.5	13.2	3.6	26	0.373	0	0	-----
09/03/1994	8	600	1.98	218.52	122	18.2	14.2	10	28	0.379	0	0	-----
17/05/1995	8	300	1.78	176.91	94	16.5	13.2	5.4	29	0.374	0	0	-----
21/10/1995	8	600	1.19	138.85	135	16	12.5	10.2	22	0.555	0	0	-----
19/03/1996	8	300	0.99	237.53	241	18	13	8	25	0.769	0	0	-----
12/10/1996	8	300	1.58	104.56	79	16.2	13	7.8	23	0.412	0	0	-----
24/04/1997	8	300	1.52	133.84	99	15.8	13.8	8.4	26	0.365	0	0	-----

## ANNEXE: 03

02/11/2005	12.7	1440	11.74	4720.30	402	63.2	7	6.02	38	0.5222	0	0	-----
24/12/2005	12.7	600	11.01	1633.64	148	28.8	12.2	4.28	33	0.2538	0	0	-----
04/06/2006	12.7	600	6.72	571.81	85	18.2	14.9	5.3	27	0.2436	0	0	-----
15/06/2006	13.89	600	6.34	736.33	116	22.8	15	4.49	25	0.41	0	0	-----
11/02/2007	13.89	720	4.19	564.02	135	17.5	15	4.18	17	0.4101	0	0	-----
14/07/2007	13.89	-	3.16	236.49	75	15.6	13	2.86	28	0.509	0	0	-----
14/11/2007	13.89	600	4.78	352.84	74	14	12	3.87	19	0.2876	0	0	-----
12/03/2008	13.89	600	3.75	264.07	70	15.7	14.3	4.08	28	0.3449	0	0	-----
23/06/2008	13.89	600	3.58	72.84	20	16.5	15.4	2.86	22	0.3371	0	0	-----
18/01/2009	13.89	600	4.6	351.10	76	25.8	18	4.28	15	0.6393	0	0	-----
09/07/2009	13.89	-	3.94	397.77	101	22	14.1	5	31	0.6366	0	0	-----
26/10/2009	13.89	720	3.97	510.56	129	25.3	15.6	4.49	23	0.7266	0	0	-----
23/01/2010	13.89	720	2.81	301.90	107	26	16	6.12	11	1.0544	0	0	-----
17/04/2010	13.89	-	3.58	390.20	109	25	15.5	4.28	22	0.7969	0	0	-----
27/05/2010	13.89	655	3.18	472.81	149	23	15.5	3.57	22	0.8248	0	0	-----
15/09/2010	13.89	-	2.79	272.38	98	20.5	14.5	4.59	20	0.8386	0	0	-----
22/01/2011	13.89	Vx29	3.21	393.53	123	20	15.9	--	--	0.6796	0	0	-----
04/02/2011	13.89	Vx29	6.15	696.96	113	19.9	15.1	--	15	0.3654	0	0	-----
17/05/2011	13.89	Vx29	3.58	455.80	127	17.9	16.4	--	--	0.4019	23	0	-----
06/08/2011	13.89	-	4.67	892.81	191	16	14	3.7	29	0.3213	0	0	-----
04/11/2011	13.89	Vx29	2.85	349.70	123	20.7	15.2	--	--	0.8282	29	0	-----
17/02/2012	13.89	720	2.81	199.79	71	20.9	13.5	4.49	11	0.8475	0	0	-----
06/10/2012	13.89	Vx29	4.45	524.00	118	19.5	13.3	--	--	0.4992	36	0	-----
17/12/2012	13.89	Vx29	4.57	527.31	115	20	13.2	--	26	0.4988	0	0	-----
30/01/2013	13.89	600	2.4	264.33	110	22	12.3	3.87	15	1.0449	0	0	-----
21/02/2013	13.89	600	4.39	515.11	117	16.5	14.2	4.59	18	0.3664	0	0	-----
15/06/2013	13.89	655	3.56	335.51	94	19.6	15.8	4.28	27	0.5928	0	0	-----
18/11/2013	13.89	600	5.36	778.19	145	15	14	4.28	23	0.2045	0	0	-----

## ANNEXE: 03

17/03/2014	13.89	-	3.18	286.06	90	21	14	4.28	23	0.7539	0	0	-----
26/06/2014	13.89	655	3.17	234.94	74	18	13	4.28	26	0.6477	0	0	-----
30/09/2014	13.89	600	3.37	247.47	74	17	11	3.47	26	0.5758	0	0	-----
06/01/2015	13.89	1440	4.78	441.52	92	15	13.3	13.26	17	0.2843	0	0	-----
04/03/2015	13.89	600	3.58	296.02	83	17	14	4.69	20	0.4977	0	0	-----
03/08/2015	13.89	600	2.77	284.21	103	16	11	4.08	28	0.6596	0	0	-----
14/02/2016	11.1	-	0.79	145.98	184	20	10.8	5.3	24	1.9201	0	0	-----
09/04/2016	14	-	2.41	271.97	113	17	14.5	6.42	12	0.7105	0	0	-----
10/12/2016	14	600	2.4	309.97	129	20	14	5	15	0.9635	0	0	-----
28/01/2017	14	600	2.61	118.53	45	18	16	4.28	12	0.629	0	0	-----
25/03/2017	14	Vx29	3.38	403.99	119	18.4	13.1	--	19.5	0.6293	0	0	-----
17/05/2017	14	600	1.99	222.92	112	17	13	3.06	23	0.977	0	0	-----
10/06/2017	14	-	3.27	297.10	91	16.37	14.44	14.57	25	0.4667	35	0	-----
26/07/2017	14	600	4.91	462.47	94	15	14	4.28	34	0.2264	0	0	-----
26/10/2017	14	600	4.72	500.20	106	15.2	12.8	4.28	34	0.3317	0	0	-----
04/01/2018	14	600	3.58	250.50	70	15	13	4.08	21	0.4079	0	0	-----
01/03/2018	14	Vx29	1.46	179.08	123	15.4	14.3	--	24	0.8053	0	0	-----
26/03/2018	14	-	3.83	8539.72	2227	42.3	18.6	--	25.7	1.2754	0	0	-----

CARACTERISTIQUES PETROPHYSIQUES DU RESERVOIR														
DECOUPAGE			RESULTATS - CAROTTES						INTERPRETATION PAR ELAN					
DRAIN	TOIT (m)	MUR (m)	EPAIS. (m)	K (m)	φ (%)	So (%)	Sw (%)	EP-CAR	DENS-SILT	INTERVALLE INTERP	EP.INTERP (m)	φ (%)	Sw (%)	Vc1 (%)
D5	3351.0	3398.0	47.0	9.77	5.73	16.26	14.03			3358.0-3398.0	40.0	8.31	18.42	10.87
D4	3398.0	3433.0	35.0	12.61	6.02	10.10	05.00			3398.0-3433.0	35.0	7.82	7.74	3.63
D3	3433.0	3454.0	21.0	8.13	7.20	10.60	06.90			3433.0-3454.0	21.0	9.27	23.57	7.47
D2	3454.0	3477.0	22.0	17.09	6.01	7.00	11.50			3454.0-3476.0	21.0	8.27	19.81	6.43