

# **ANALYSE DES RESULTATS**

Dans ce chapitre nous allons étudier l'influence de différentes caractéristiques des pétroles (comme la masse volumique, la viscosité, la tension de surface ou la composition) sur les propriétés des mousses formées (temps de vie de la mousse et moussabilité). Nous analyserons également plus précisément la courbe cinétique de démoussage et l'évolution des différentes vitesses caractéristiques en fonction des propriétés du pétrole. Cependant il faut noter que les pétroles sont des fluides très complexes et l'étude de l'influence des différents paramètres, comme la composition, la viscosité ou la masse volumique, n'est pas possible séparément. Ensuite, nous présenterons une étude des mécanismes classiques de cassage des mousses par des additifs chimiques et tenterons de vérifier si ces mécanismes souvent utilisés pour l'étude du comportement des additifs dans les solutions aqueuses sont aussi valables pour les pétroles. Nous analyserons également plus en détail le mode d'action des additifs suivant leurs propriétés.

Pour finir, nous étudierons le modèle Logistique ainsi que l'influence de ses paramètres sur les courbes de cassage de la mousse. Nous essayerons de mettre en relation les différents paramètres du modèle avec les propriétés physicochimiques des systèmes.

## **1. Moussabilité et stabilité des mousses de pétrole formées par dépressurisation**

### **1.1. Effet des propriétés des pétroles**

Les propriétés physicochimiques influent considérablement sur les caractéristiques moussantes des systèmes pétroliers. Dans le Tableau V-1 on a rassemblé les valeurs de viscosité et de masse volumique pour les pétroles et dilutions utilisés. La composition des pétroles et des dilutions du pétrole lourd D sont résumées dans le Tableau V-2. Nous rappelons que l'incertitude sur la mesure de la masse volumique est de  $0,05 \text{ kg/m}^3$  et qu'elle correspond à 10% de la mesure pour la viscosité.

**Tableau V-1 Propriétés physicochimiques des pétroles et dilutions testés**

<b>Pétrole</b>	$\rho^{20^{\circ}\text{C}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu^{20^{\circ}\text{C}}$ (mPa.s)
<b>F</b>	858	21
<b>Z1</b>	890	37
<b>Z2</b>	906	76
<b>M1</b>	921	173
<b>M2</b>	921	185
<b>DS1</b>	911	189
<b>DS2</b>	904	145
<b>DH1</b>	896	139
<b>DH2</b>	888	97

**Tableau V-2 Composition SARA, TAN et TBN des pétroles F, Z1 et M2 et des dilutions du pétrole D**

<b>Pétrole</b>	<b>Saturés (%)</b>	<b>Aromatiques (%)</b>	<b>Résines (%)</b>	<b>Asphaltènes (%)</b>	<b>TAN (mg KOH/g)</b>	<b>TBN (mg KOH/g)</b>
<b>F</b>	66,7±1,1	25,4±1,1	7,3±1,1	<0,1	<0,1	-
<b>Z1</b>	50,7±1,1	29,5±1,1	14,8±1,1	4,4±0,4	0,24±0,1	<0,5
<b>M2</b>	44,7±1,1	27,5±1,1	21,1±1,1	4,1±0,4	1,1±0,1	2,6±0,5
<b>DS1</b>	47,5±0,9	22,8±0,9	15,0±0,9	13,9±1,9	<0,1	-
<b>DS2</b>	49,2±0,9	22,0±0,9	14,5±0,9	13,4±1,8	<0,1	-
<b>DH1</b>	59,2±0,7	17,7±0,7	11,6±0,7	10,8±1,5	<0,1	-
<b>DH2</b>	62,6±0,6	16,1±0,6	10,6±0,6	9,8±1,3	<0,1	-

### 1.1.1. Analyse du temps de vie de la mousse

Nous avons choisi le temps de vie de la mousse comme paramètre caractéristique de la stabilité des mousses et non pas le temps de demi-vie parce que nous avons constaté que ce dernier n'est pas représentatif du comportement au cassage de certaines mousses pour lesquelles on observe un ralentissement à la fin du processus de destruction.

Si on trace la variation du temps de vie de la mousse ( $t_f$ ) en fonction de la masse volumique (Figure V-1) et de la viscosité (Figure V-2) on peut voir que dans les deux cas, de façon tout à fait logique, plus la masse volumique ou plus la viscosité augmente, plus la mousse formée est stable.

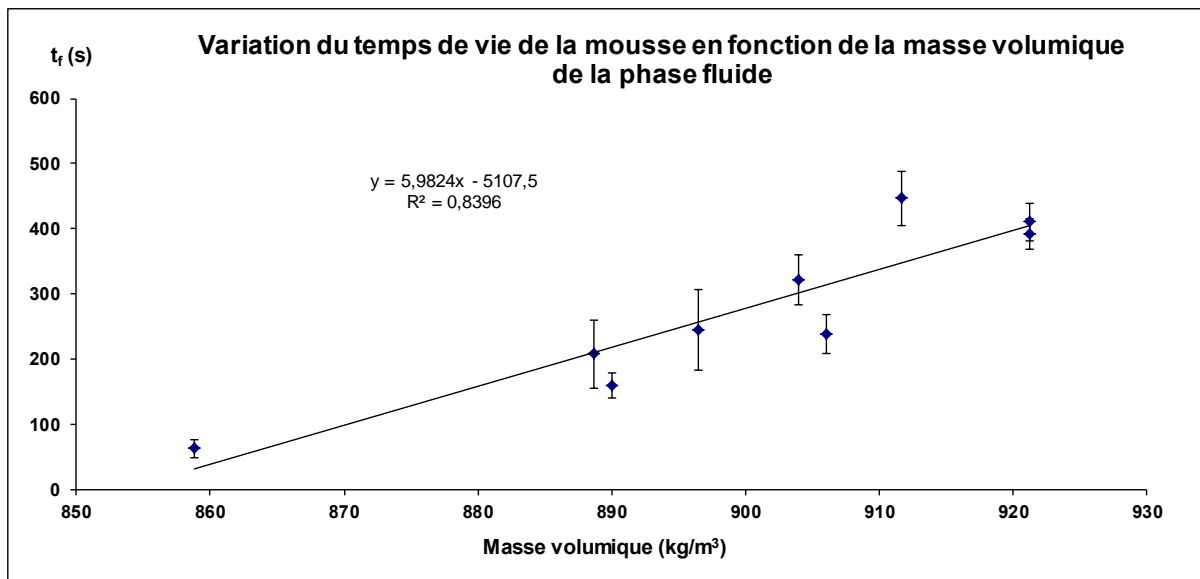


Figure V-1 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO<sub>2</sub>

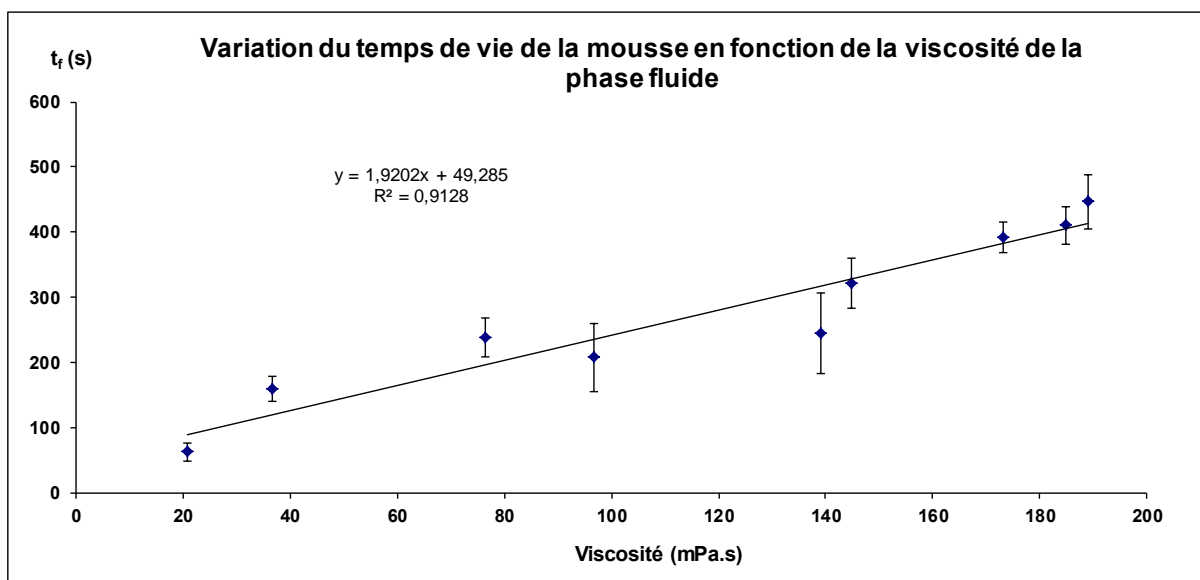


Figure V-2 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO<sub>2</sub>

L'augmentation du temps de vie de la mousse avec l'augmentation de la viscosité de la phase fluide est directement liée à la réduction de la vitesse de drainage du fluide interstitiel dans la mousse ainsi qu'à la réduction de la diffusivité du gaz entre les bulles (mûrissement d'Ostwald), deux effets qui sont responsables de l'instabilité de la mousse. D'autre part, l'augmentation de la masse volumique est directement liée à la composition du pétrole. Plus le pétrole est lourd, plus son contenu en composants de masses molaires élevées est important. Pour cette raison, il n'est pas possible de faire une analyse de l'influence des propriétés physicochimiques sans tenir compte de la composition du brut et vice versa.

L'analyse de l'influence de la composition du fluide sur les propriétés moussantes est très complexe parce que la nature et les proportions des composants de chaque pétrole diffèrent. Les analyses de caractérisation sont données par familles de produits en fonction de leur solubilité (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes) mais la composition de chaque famille peut varier considérablement d'un pétrole à l'autre (surtout dans le cas des résines et asphaltènes dont les structures sont très variées et complexes). Si on représente la variation du temps de vie de la mousse en fonction de la concentration de chaque famille (voir Figures V-3, V-4, V-5 et V-6), on ne peut pas établir de corrélation évidente entre la stabilité de la mousse et la concentration de chaque famille chimique dans le pétrole.

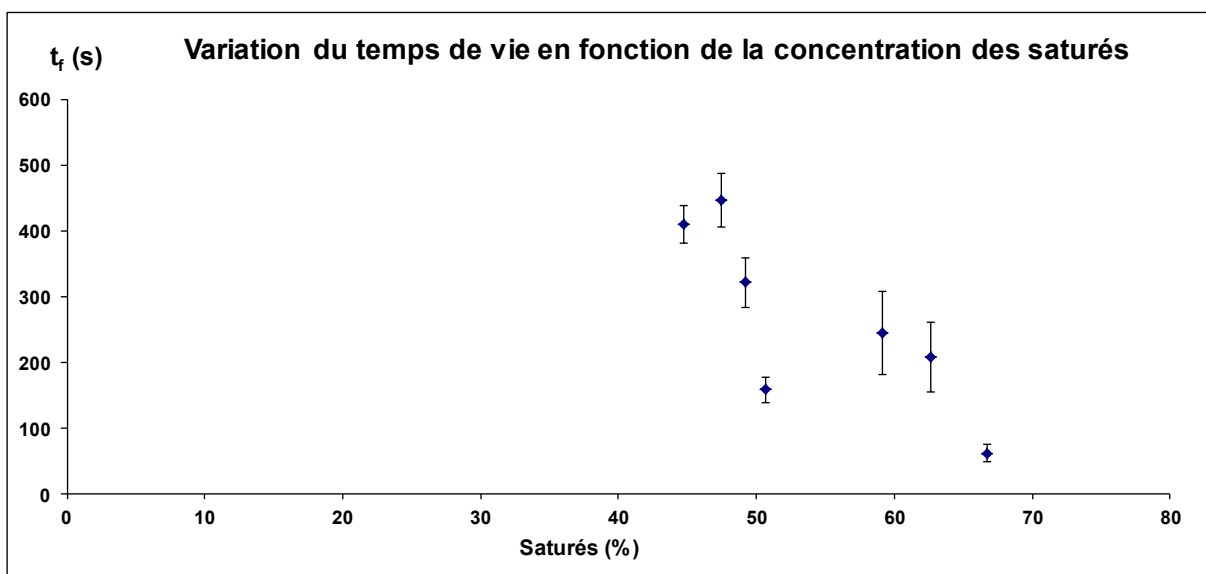


Figure V-3 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la concentration des saturés dans la phase fluide et 5 bar de  $\text{CO}_2$

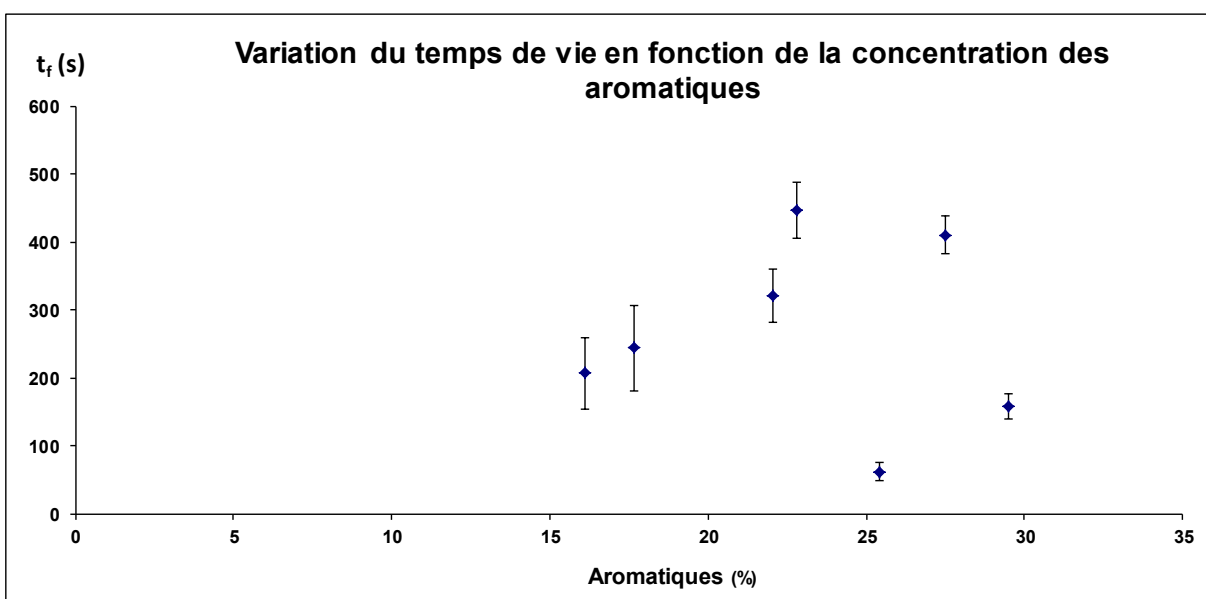


Figure V-4 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la concentration des aromatiques dans la phase fluide et 5 bar de  $\text{CO}_2$

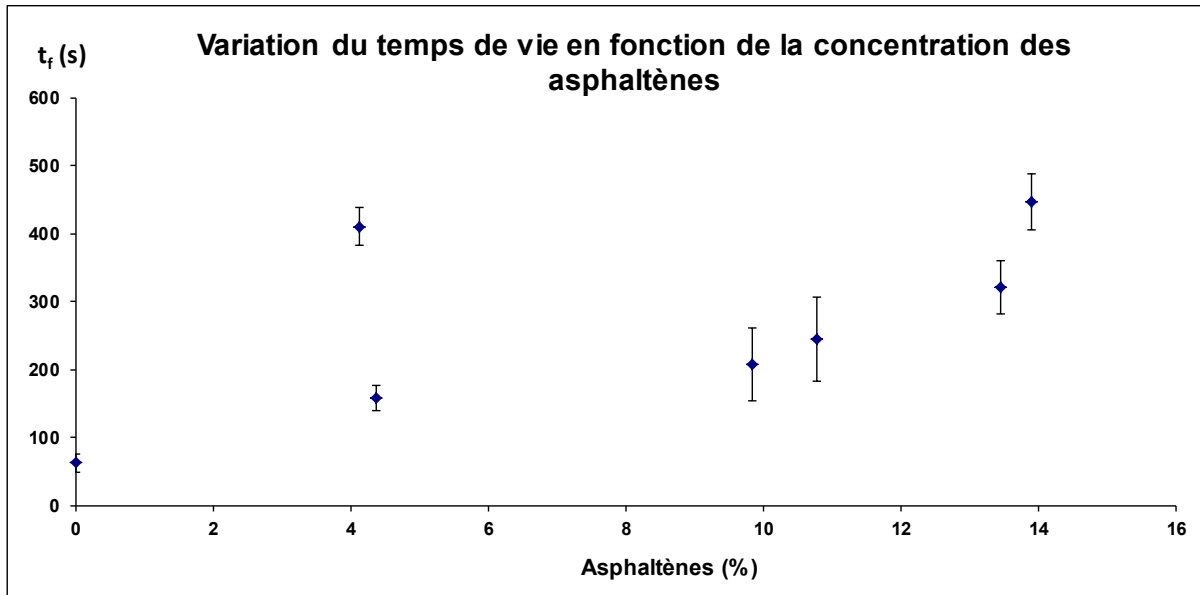


Figure V-5 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la concentration des asphaltènes dans la phase fluide et 5 bar de  $\text{CO}_2$

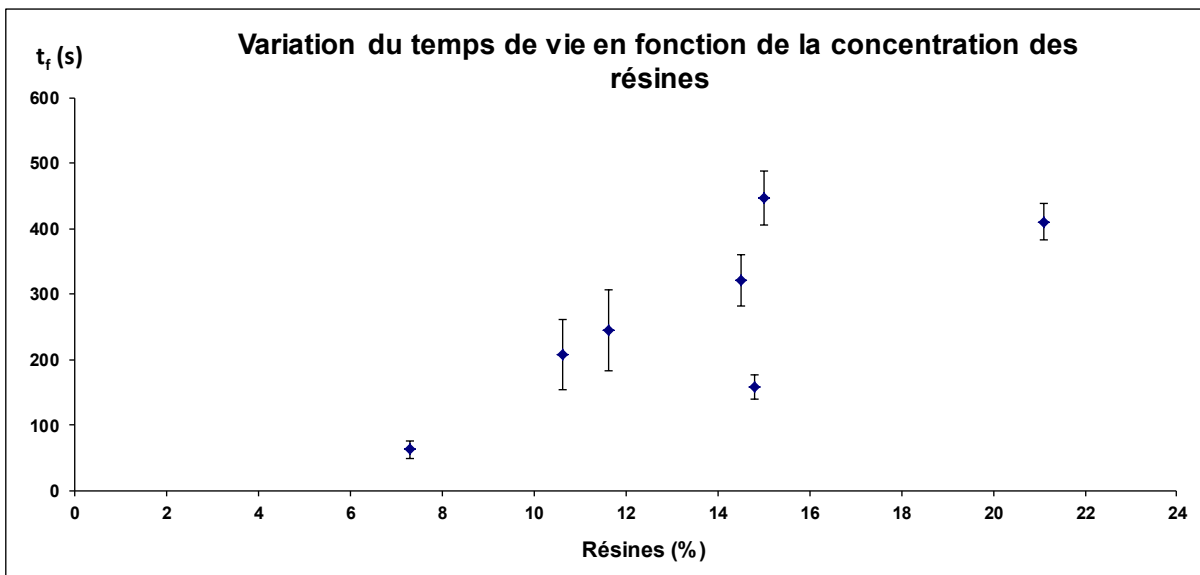


Figure V-6 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la concentration des résines dans la phase fluide et 5 bar de  $\text{CO}_2$

En revanche, si on fait le ratio entre les concentrations des composants qui présentent des propriétés amphiphiles de surfactants (résines et asphaltènes) et les composants plus légers qui sont des hydrocarbures à proprement parler (saturés et aromatiques), on peut voir que plus la concentration des composants tensioactifs est importante, plus la mousse est stable (voir Figure V-7), vraisemblablement à cause de la stabilisation des films liquides autour des bulles de gaz par ce type de molécule. Cependant, il est important de noter que plus le pétrole

contient de composés types résines et asphaltènes, plus il est dense et visqueux, donc on ne peut pas attribuer directement ce comportement qu'à la présence des composés amphiphiles.

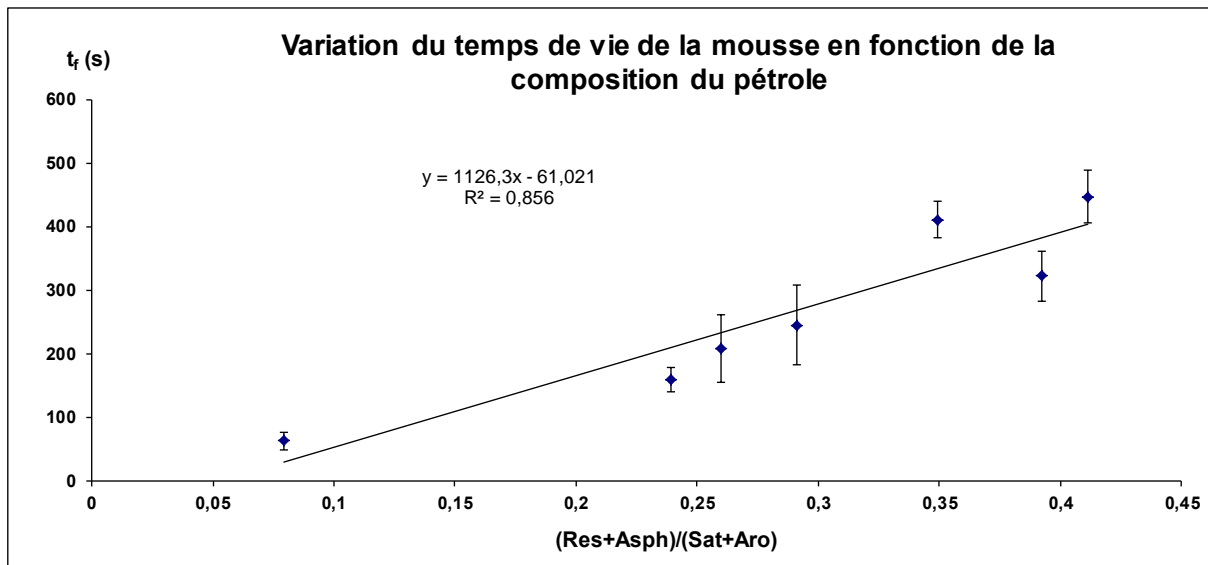


Figure V-7 Variation du temps de vie de la mousse en fonction du ratio (résines+asphaltènes)/(saturés+aromatiques) pour les différents fluides pétroliers et 5 bar de CO<sub>2</sub>

En effet, si on trace sur le même graphique la variation du temps de vie de la mousse en fonction de la viscosité et du ratio des composés amphiphiles et composés hydrocarbures (à savoir (Résines+Asphaltènes)/(Saturés+Aromatiques)), on peut voir que les tendances sont identiques, c'est-à-dire, plus le ratio ou la viscosité augmente, plus la mousse est stable (voir Figure V-8).

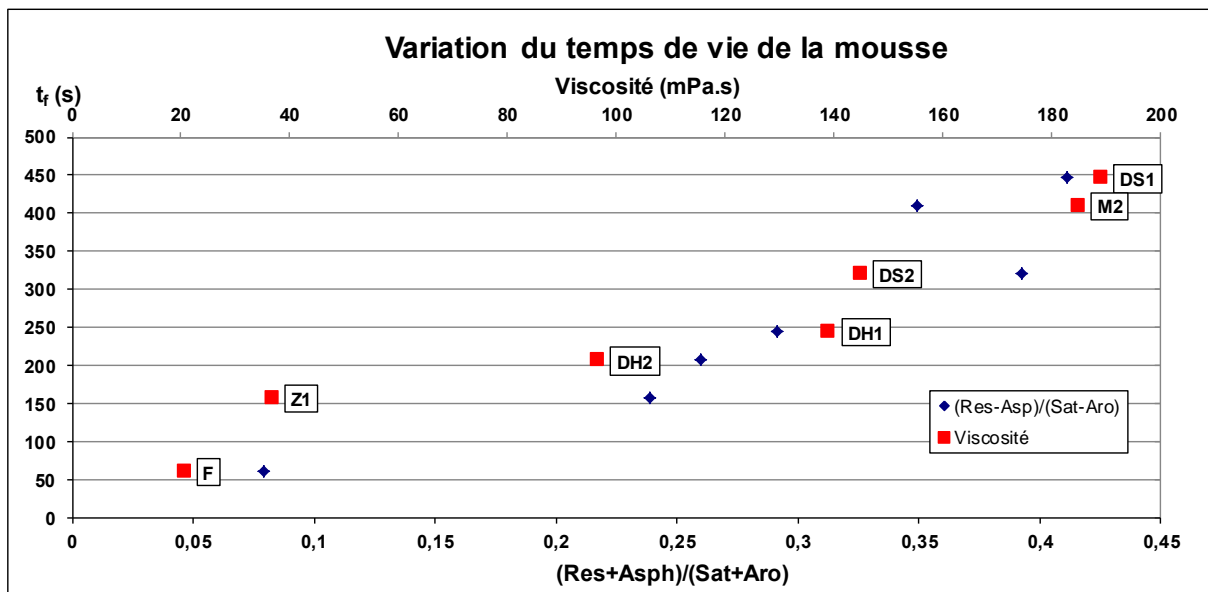


Figure V-8 Comparaison de l'évolution du temps de vie des mousses en fonction de la composition et de la viscosité des pétroles et 5 bar de CO<sub>2</sub> (à l'exception de Z2 et M1 dont on ne connaît pas la composition)

Sur cette figure on voit clairement que le temps de vie de la mousse est simultanément fonction de la viscosité et de la composition du brut. En effet, si on regarde les points correspondant au pétrole Z1 ( $t_f=158s$ ,  $\mu=37$  mPa.s et ratio  $(R+As)/(S+A) =0,24$ ) on peut penser que la stabilité de ce pétrole devrait être proche de celle du pétrole le moins visqueux (le pétrole F,  $\mu=21$  mPa.s), si on considère uniquement la viscosité, ou proche de celle de la dilution DH2, si on considère uniquement la composition (ratio=0,26). Cependant, le comportement de ce pétrole est intermédiaire entre le pétrole F et la dilution DH2. De la même façon, la comparaison des dilutions de pétrole DS2 et DH1 dont la viscosité est très proche (145 mPa.s pour DS2 et 139 mPa.s pour DH1) mais dont les compositions sont très différentes (ratio de 0,39 pour DS2 et 0,29 pour DH1), confirme clairement que les deux paramètres viscosité et composition influent sur le comportement de cassage.

Pour prendre en compte ces deux effets, nous avons tracé l'évolution du temps de vie de la mousse en fonction de la viscosité multipliée par le ratio (Résines+Asphaltènes)/(Saturés+Aromatiques). On obtient une relation parfaitement linéaire entre le temps de vie et le paramètre combinant viscosité et composition, avec un coefficient de corrélation de 0,96 (voir Figure V-9), coefficient supérieur à ceux obtenus sur les Figures V-2 et V-7.

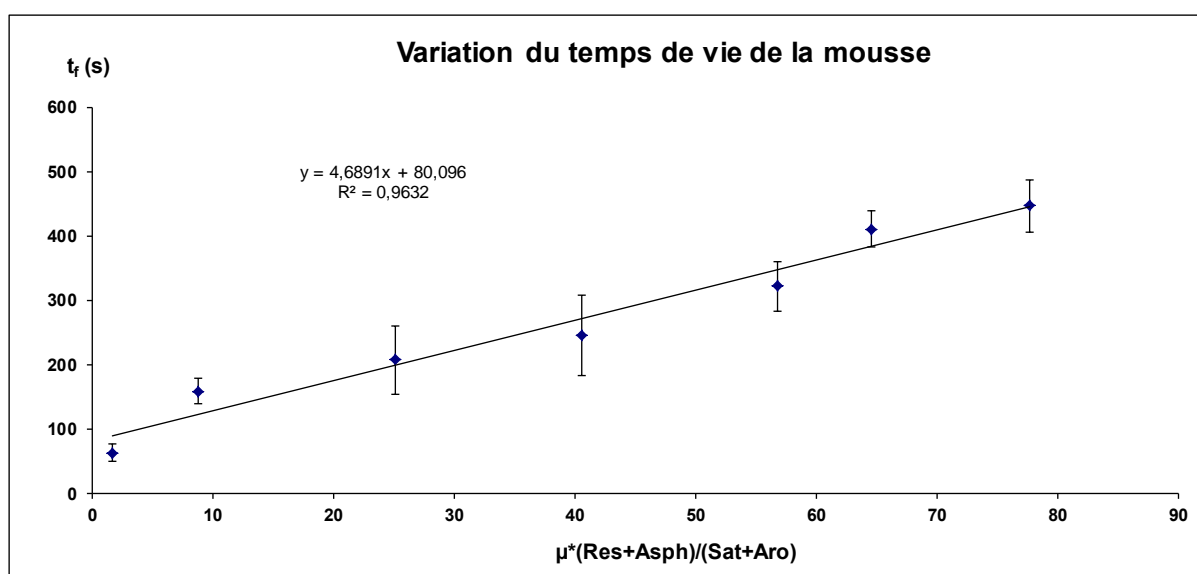


Figure V-9 Variation de la stabilité de la mousse en fonction de la combinaison de la viscosité et de la composition du pétrole

### 1.1.2. Analyse de la moussabilité des pétroles

Si on étudie maintenant l'indice de moussabilité, défini comme la quantité maximale de mousse que le système est capable de former dans les conditions du test, on observe la même

tendance que dans le cas du temps de vie de la mousse, à savoir que plus la masse volumique ou la viscosité augmente, plus le système est susceptible de créer de la mousse par dépressurisation (Figures V-10 et V-11).

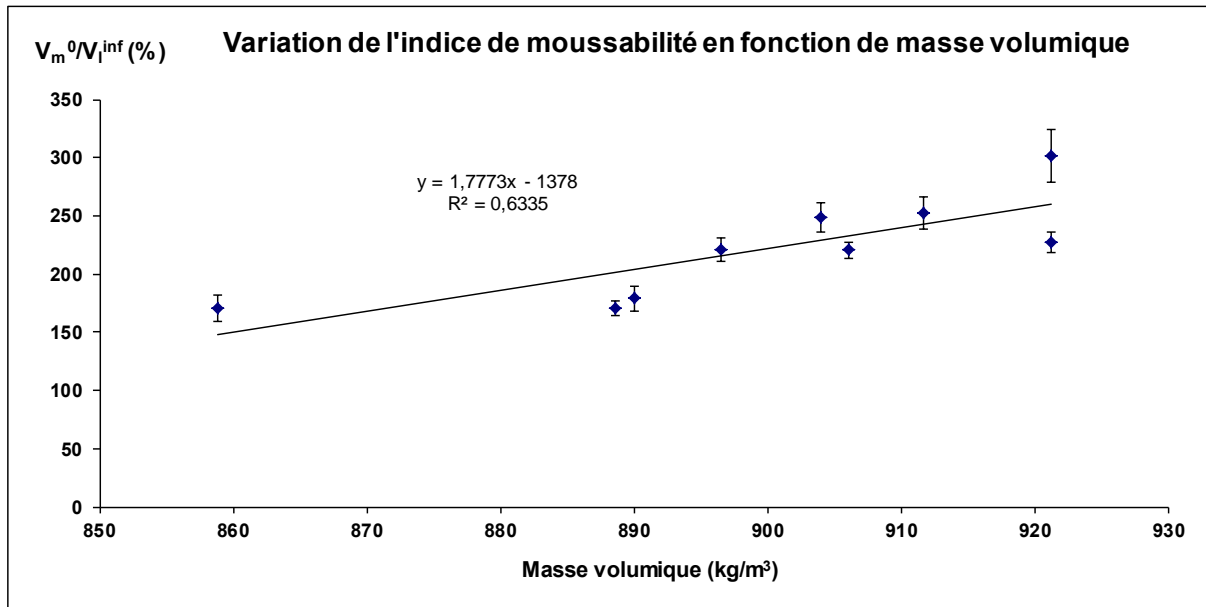


Figure V-10 Variation de l'indice de moussabilité en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO<sub>2</sub>

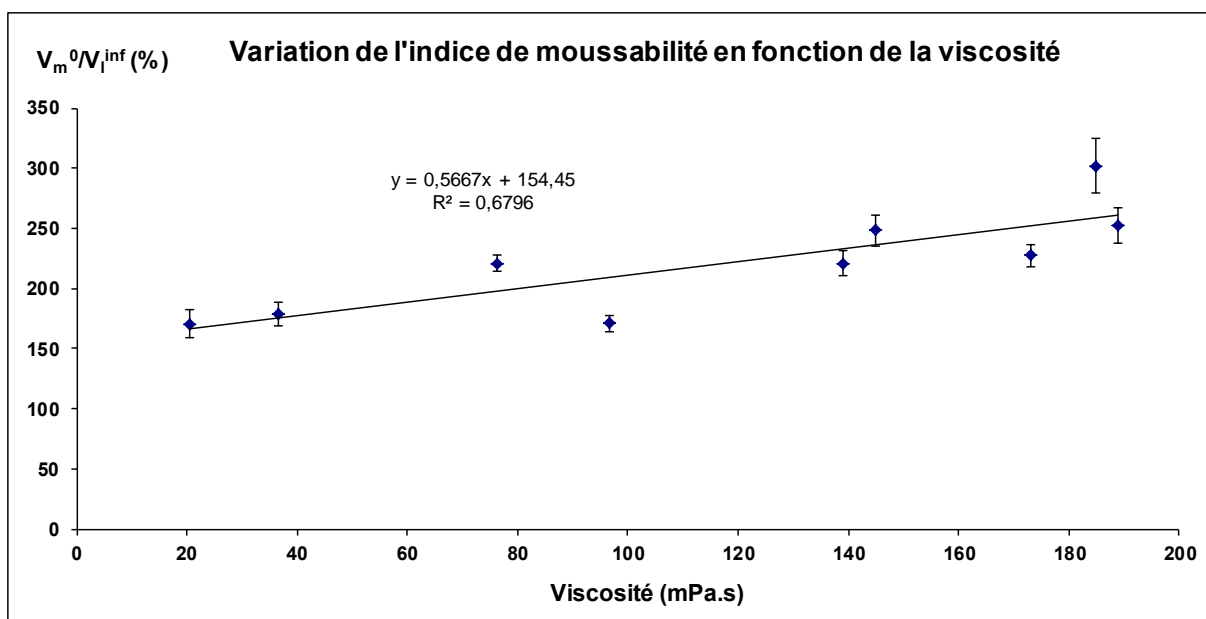


Figure V-11 Variation de l'indice de moussabilité en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO<sub>2</sub>

Cette relation entre l'indice de moussabilité et la viscosité ou la densité est a priori moins évidente et attendue que dans le cas de la stabilité. En effet, certains auteurs ont montré que les huiles très visqueuses ne moussaient pas. Fraga *et al.* [2011] ont testé plusieurs pétroles avec des propriétés différentes et ont observé que le pétrole le plus visqueux (2000 mPa.s) ne



créait pas de mousse même s'il contenait les concentrations en asphaltènes et en résines les plus importantes. Cet effet peut s'expliquer par le fait que les systèmes très visqueux tendent à retarder ou empêcher la formation des bulles via la nucléation. Cependant, il faut noter que le plus visqueux des pétroles testés dans notre travail est dix fois moins visqueux (189 mPa.s) que le pétrole étudié par Fraga.

On peut donc raisonnablement penser que dans le cas de nos pétroles, l'explication de ce comportement est sans doute très liée à leur composition chimique, et notamment au ratio de composés amphiphiles (résines et asphaltènes, qui font partie des composés les plus lourds du pétrole comme on l'a vu précédemment). Si on représente la variation de l'indice de moussabilité en fonction de la concentration de chaque famille de composants, on constate, comme dans le cas du temps de vie de la mousse, qu'il n'est pas possible d'établir de corrélation entre la moussabilité et la concentration de chaque famille. En revanche, en représentant l'indice de moussabilité en fonction du ratio (Résines+Asphaltènes/Saturés+Aromatiques), on met en évidence que plus le pétrole contient de surfactants naturels, plus on forme de mousse (Figure V-12). Notons pour compléter cette analyse que le pétrole M2, qui contient non seulement une forte quantité de résines et d'asphaltènes, mais est également le plus acide des pétroles (TAN>1 mg KOH/g) est aussi le plus moussant.

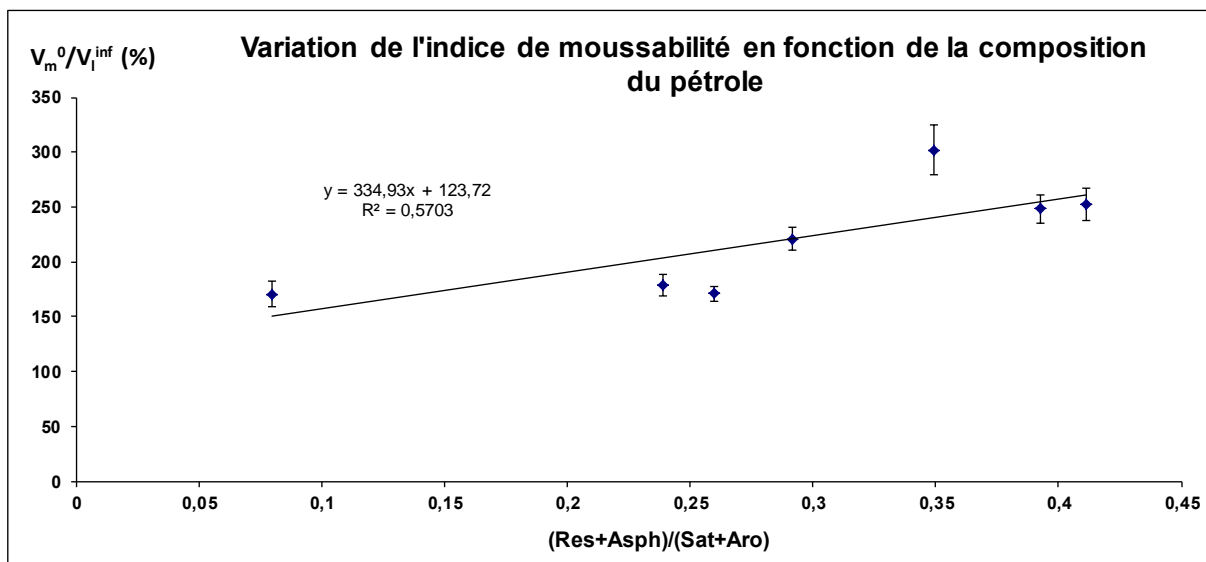


Figure V-12 Variation de l'indice de moussabilité en fonction du ratio (résines+asphaltènes)/(saturés+aromatiques) pour les différents fluides pétroliers et 5 bar de CO<sub>2</sub>

Enfin, nous avons comme précédemment tracé l'évolution de l'indice de moussabilité en fonction de la viscosité multipliée par le ratio (Résines+Asphaltènes)/(Saturés+Aromatiques)

(Figure V-13). On observe une bonne corrélation, le coefficient de corrélation étant bien meilleur que ceux obtenus sur les Figures V-11 et V-12.

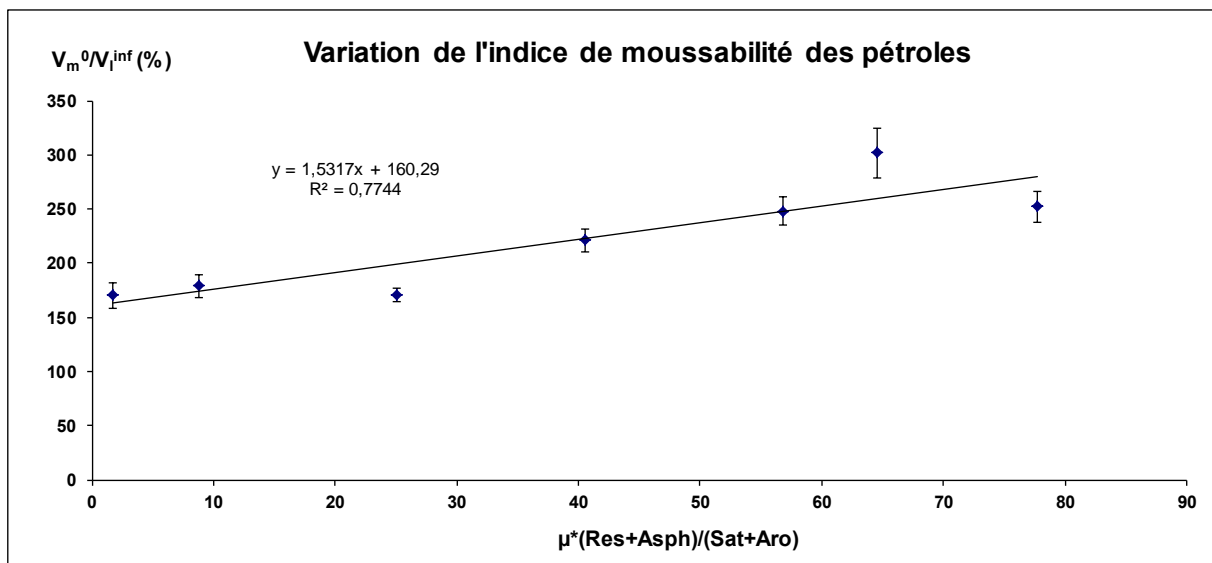


Figure V-13 Variation de l'indice de moussabilité en fonction de la combinaison de la viscosité et de la composition du pétrole

## 1.2. Effet du type de gaz et de la pression de saturation

Le type de gaz utilisé et la pression de saturation ont des conséquences sur la stabilité et la moussabilité des pétroles. Pendant nos essais on a utilisé trois types de gaz :  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$ . Nous avons constaté qu'en utilisant l'azote comme gaz de saturation, on n'arrive pas à former de mousses par dépressurisation. Pour cette raison, on a décidé d'utiliser le  $CO_2$  car il est plus soluble dans les fluides pétroliers et, enfin, nous avons réalisé quelques essais avec le  $CH_4$  sur le pétrole M2 uniquement, ceci afin de tester le gaz qu'on trouve normalement majoritairement dans les champs pétroliers (nous avons réalisé peu d'essais car la manipulation de ce gaz requière des conditions de sécurité drastiques).

Pour essayer de mieux comprendre les phénomènes impliqués dans la stabilité des mousses et la moussabilité des fluides, nous avons décidé d'estimer la solubilité des gaz utilisés pour les pétroles Z1 et M2 (car ces pétroles ont été testés à des pressions différentes, voir chapitre précédent). L'estimation de la solubilité a été faite selon deux méthodes :

- Par simulation avec le programme PVTFlow V1 : c'est un logiciel de la suite OpenFlowSuite 2013.1. Ce logiciel utilise l'information analytique disponible sur le pétrole (Carburane, SARA, viscosité, masse volumique). Il utilise les données de composition et de masse volumique des coupes pour pouvoir ajuster la valeur de la masse volumique et de la viscosité connues à pression atmosphérique et à  $30^\circ C$ . A partir de cette représentation thermodynamique et des coefficients d'interaction

binaires obtenus d'après le programme, les pétroles sont modélisés en présence d'un large excès de gaz (avec l'équation de Peng-Robinson) et puis flashés dans les conditions opérationnelles du test (5, 10 et 15 bar). On peut donc remonter à la masse volumique, la viscosité, la tension de surface et le rapport gaz/huile (Gas to Oil Ratio ou GOR). Cette méthode a été utilisée pour les pétroles Z1 et M2 avec trois gaz :  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$ .

- Par mesure directe : on a réalisé des tests de solubilité avec des réacteurs type batch agités et pressurisés, utilisés par des collègues du département Physico-chimie des matériaux et fluides complexes de IFPEN qui étudient la formation des hydrates de gaz (voir Figure V-14). L'essai consiste à introduire une quantité de pétrole connue (80 ml) dans un bécher en pyrex dans le réacteur (il s'agit d'un réacteur type batch de 300 ml fait en acier inox avec une fenêtre de visualisation) et à augmenter progressivement la pression avec le gaz désiré jusqu'à la pression de travail (ce réacteur peut monter jusqu'à 80 bar, la pression maximum étant limitée par une soupape de sécurité). Ensuite, on met en route l'agitation dans le réacteur (un agitateur à quatre pales qui tourne à 800 rpm) pour favoriser la solubilisation du gaz. La pression est régulée et maintenue constante dans le réacteur jusqu'à l'équilibre grâce à une alimentation en gaz continue. A l'équilibre, la quantité totale de gaz solubilisée peut être calculée à l'aide des données du débitmètre volumique qui mesure la quantité de gaz injectée. Nous n'avons utilisé cette technique que dans le cas du pétrole M2 avec  $CO_2$  et  $CH_4$  (pas de possibilité avec le pétrole Z1 dû à un manque de disponibilité du produit).



**Figure V-14 Réacteur batch utilisé pour la mesure des solubilités**

Les résultats obtenus avec chaque méthodologie sont résumés dans le Tableau V-3 :

**Tableau V-3 Solubilité des gaz dans les pétroles ( $\text{Sm}^3/\text{m}^3$ )**

	<b>Pétrole Z1</b>			<b>Pétrole M2</b>					
	<b>PVT Flow</b>			<b>PVT Flow</b>			<b>Réacteur</b>		
	<b>5 bar</b>	<b>10 bar</b>	<b>15 bar</b>	<b>5 bar</b>	<b>10 bar</b>	<b>15 bar</b>	<b>5 bar</b>	<b>10 bar</b>	<b>15 bar</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	4,5	10,7	17,4	3,9	9,1	14,7	5,6	10,6	15,9
<b>CH<sub>4</sub></b>	1,7	3,9	6,1	1,4	3,2	5,0	2,5	5,1	7,0
<b>N<sub>2</sub></b>	0,5	1,1	1,8	0,4	0,9	1,5	-	-	-

Dans ce tableau on voit que les ordres de grandeur obtenus d'après la simulation comme avec les essais en réacteur sont similaires, donc cela va nous permettre d'utiliser les données de solubilité obtenues avec la simulation de façon comparative. Si on regarde la solubilité des différents gaz dans les pétroles Z1 et M2, on confirme que l'azote n'est presque pas soluble dans les pétroles (comme on l'avait déjà vérifié dans les essais préliminaires de moussage). Par contre, on voit aussi que dans les deux cas, le CO<sub>2</sub> est plus soluble que le CH<sub>4</sub>, ce qui a également été vérifié dans les expériences faites avec le réacteur avec le pétrole M2.

Tout d'abord, si on trace le temps de vie de la mousse en fonction de la pression de saturation (qui est liée à la solubilité par la loi de Henry), on peut voir que de façon générale et logique, plus la pression est haute, plus la mousse est stable (Figure V-15). De plus, on peut voir que la corrélation entre ces deux paramètres est linéaire. Par contre, on constate que même si les gaz sont plus solubles dans le pétrole Z1 (les gaz sont normalement plus solubles dans les huiles plus légères, et Z1, avec °API 27, est plus léger que M2, avec °API 21), les mousses produites avec le pétrole M2 sont plus stables. Mais il faut noter que le pétrole M2 est 5 fois plus visqueux que le pétrole Z1.

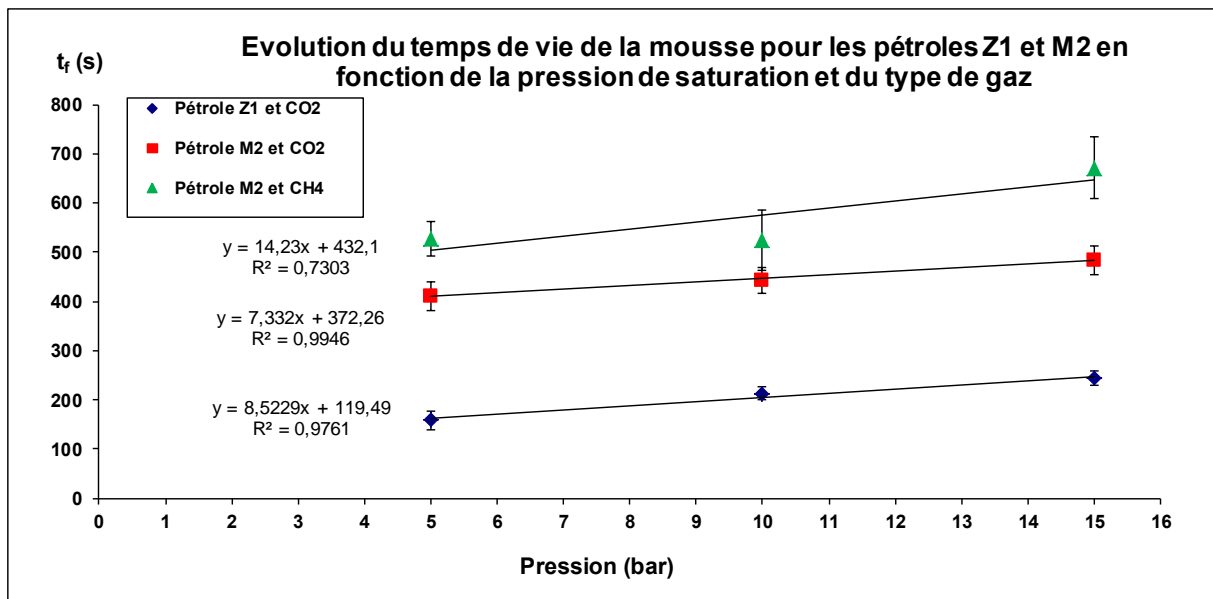


Figure V-15 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la pression de saturation

Si on regarde maintenant la moussabilité des pétroles en fonction de la pression de saturation, il n'est pas possible d'établir une corrélation directe entre ces deux paramètres (voir Figure V-16).

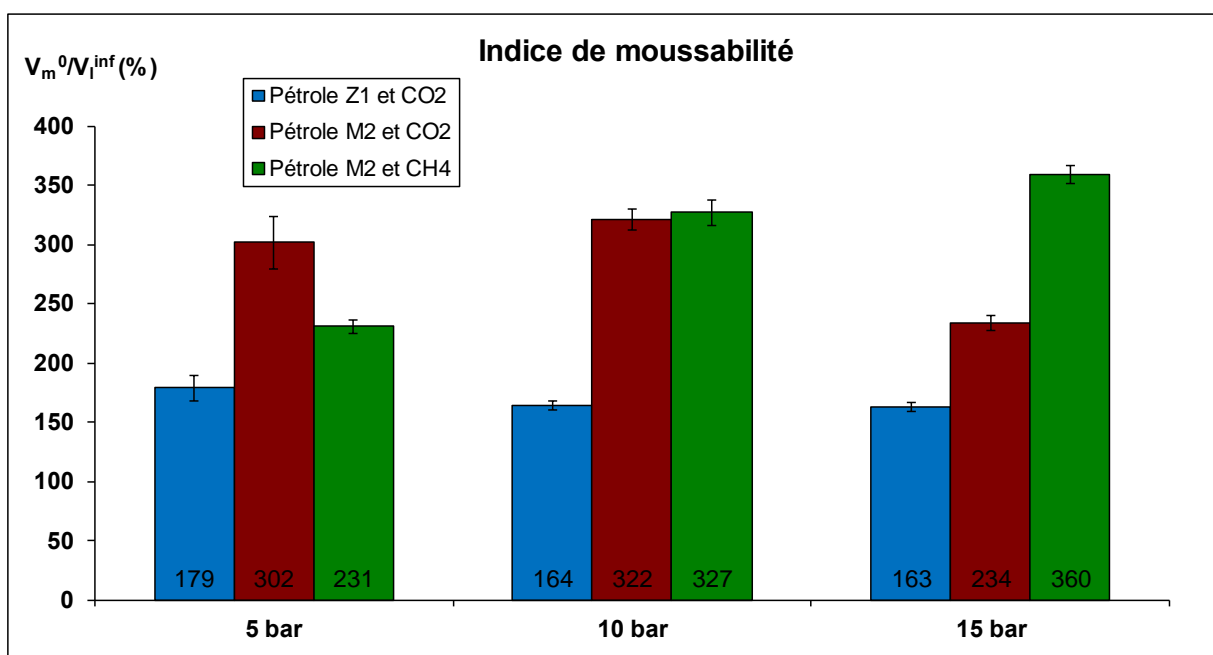


Figure V-16 Variation de l'indice de moussabilité des pétroles Z1 et M2 en fonction de la pression avec différents gaz

Sur cette figure on observe trois tendances très différenciées. La première correspond au pétrole Z1 avec le CO<sub>2</sub>. On peut voir que la valeur de l'indice reste presque constante. Cet effet peut être expliqué par une limite physique de ce pétrole à créer plus de mousse (dans un

système moussant il n'est pas possible de former une mousse de façon infinie). Cette limite doit être contrôlée par la composition du brut et plus concrètement par la concentration des composés surfactants présents dans le pétrole qui permettent de stabiliser les films liquides des mousses. Notons que cette limite n'est pas observée dans le cas du pétrole M2, qui contient plus de composés amphiphiles que le pétrole Z1.

Si on observe maintenant les valeurs correspondant aux essais réalisés avec le pétrole M2 et le CH<sub>4</sub>, on voit que plus la pression augmente, plus le système forme de mousse, comportement logique si le système n'est pas limité par un effet de la composition (comme c'est le cas du pétrole Z1). En revanche, si on analyse les essais faits avec le CO<sub>2</sub>, on constate une réduction de la moussabilité en augmentant la pression de saturation. Cependant les valeurs de solubilité du CO<sub>2</sub> (Tableau V-3), montrent, comme attendu logiquement, que la quantité de gaz dissous dans le pétrole augmente avec la pression de saturation du système. Il faut cependant noter que le CO<sub>2</sub> est un gaz acide de type Lewis et donc cette diminution pourrait être expliquée par la présence d'une quantité significative de composants basiques dans ce pétrole (TBN=2,6 mg KOH/g), qui peuvent réagir avec le CO<sub>2</sub> à partir d'une certaine concentration dans le brut. Cette diminution n'a pas été constatée dans le cas du pétrole Z1 et on note en effet que la quantité de ces produits basiques est beaucoup moins importante que dans le cas du pétrole M2 (la valeur du TBN du pétrole Z1 est inférieure à 0,5 mg KOH/g).

Finalement, si on compare les valeurs de solubilité avec les valeurs de l'indice de moussabilité, il n'est pas possible d'établir une corrélation directe. Même si la solubilité du gaz est un paramètre important pour le comportement des mousses de pétroles faites par dépressurisation, la nature complexe du système rend très difficile l'interprétation. On a vu que dans certains pétroles, l'augmentation de la pression de saturation a seulement un effet sur la durée de vie de la mousse (comme le cas du pétrole Z1) mais pas d'effet sur la moussabilité, vraisemblablement à cause de la composition. Par contre, dans d'autres cas, le type de gaz joue aussi un rôle important. Plus le gaz est soluble dans le fluide, plus on forme de mousse mais, il faut noter que certains composants du pétrole peuvent interagir avec le gaz (comme dans le cas du CO<sub>2</sub> et du pétrole M2) et diminuer la moussabilité.

### **1.3. Effet de la tension de surface et des propriétés interfaciales**

#### **1.3.1. Tension superficielle**

Dans l'étude des systèmes dispersés, comme c'est le cas des mousses et des émulsions, l'analyse des propriétés de surface est très importante. Dans le cas des mousses aqueuses, la

valeur initiale très importante de la tension superficielle de l'eau (72 mN/m) permet l'adsorption des molécules tensioactives à l'interface. Grâce à cette adsorption, il est possible de stabiliser les systèmes dispersés (bulles et gouttes). Pour cette raison, il est possible de trouver une abondante littérature sur l'étude des propriétés de surface (Bergeron *et al.* [1997b], Cantat *et al.* [2010], Langevin [2000], Lemlich [1972], Schramm [1994], Weaire et Hutlez [2005], entre autres). Par contre, si on focalise la recherche sur les mousses non aqueuses, ces fluides ont des valeurs de tension de surface initiale très inférieures à celle de l'eau (entre 15 et 30 mN/m). Cela a comme conséquence une réduction de la capacité d'adsorption des composants tensioactifs aux interfaces de ces fluides. En effet, Friberg [2010] remarque dans sa revue que la mesure de la tension superficielle n'est pas un outil très utile pour la compréhension du comportement moussant des systèmes non aqueux.

Pour bien vérifier cette hypothèse, on a réalisé des études de l'évolution de la tension de surface dans les pétroles. Les Figures V-17, V-18 et V-19 montrent l'évolution de la tension superficielle en fonction du temps. Il faut noter que le tensiomètre Krüss DSA 25 (goutte pendante uniquement) dont la manipulation est très simple a été utilisé pour tester tous les échantillons alors que le tensiomètre Tracker IT Concept (goutte pendante et oscillante), qui nous permet également de faire une analyse de la rhéologie de surface n'a été utilisé qu'avec les pétroles F, Z1, Z2 et M2. Dans tous les cas, les mesures ont été faites au moins deux fois pour valider la répétabilité avec le tensiomètre Tracker et trois fois avec le tensiomètre DSA 25.

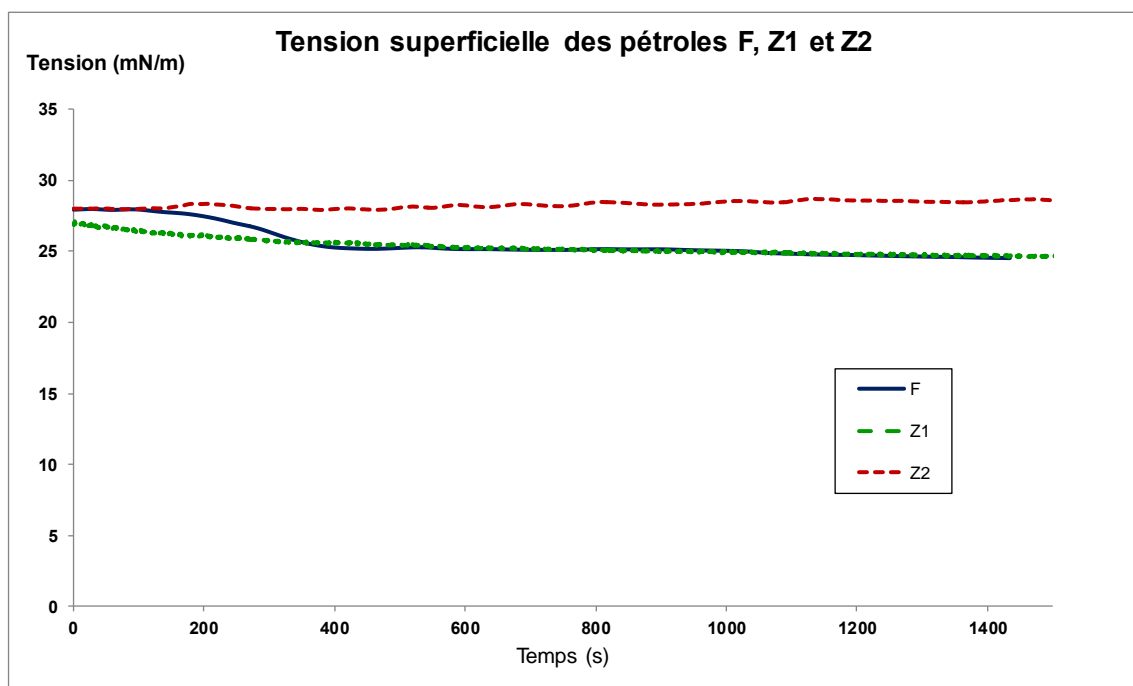


Figure V-17 Evolution de la tension superficielle des pétroles F, Z1 et Z2 en fonction du temps

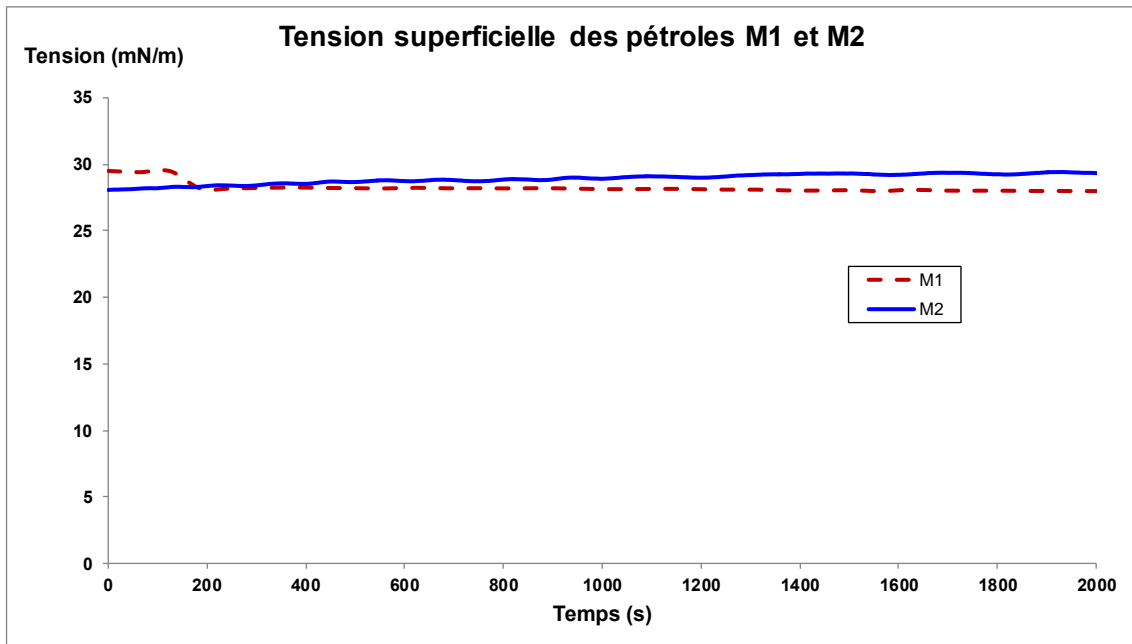


Figure V-18 Evolution de la tension superficielle des pétroles M1 et M2 en fonction du temps

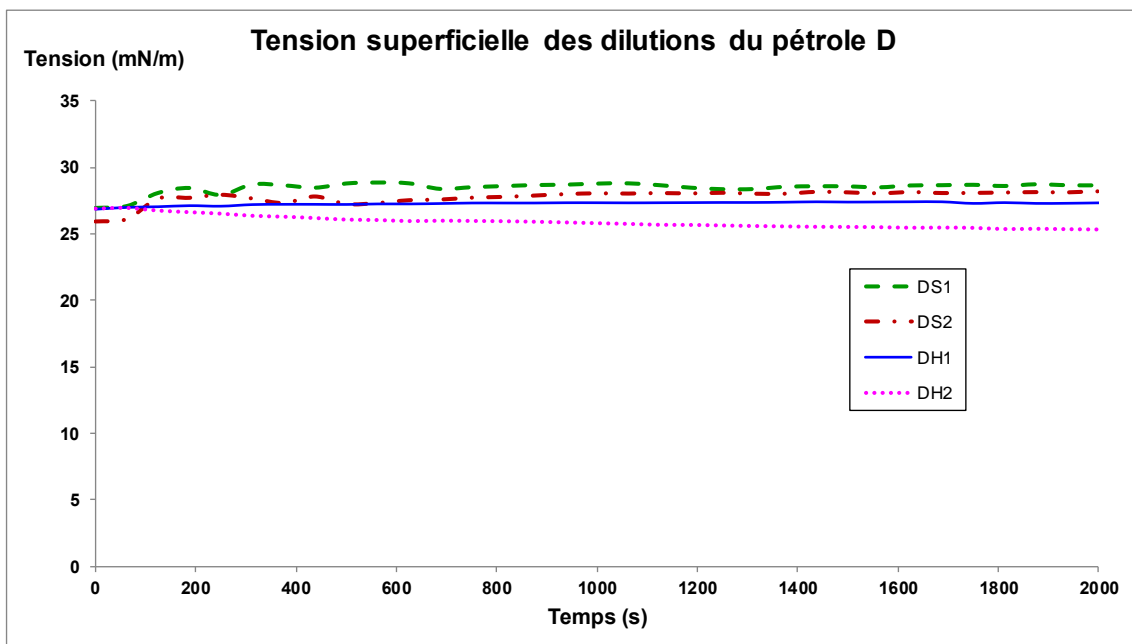


Figure V-19 Evolution de la tension superficielle des dilutions DS1, DS2, DH1 et DH2 en fonction du temps

Sur ces figures on voit que la valeur de la tension superficielle n'est pas constante. En effet, les pétroles sont des fluides très complexes avec une énorme quantité de composants très différents et donc, il existe une réorganisation des composants à la surface air/pétrole qui a comme conséquence une variation de la tension superficielle, jusqu'à un équilibre. Bauget *et al.* [2001] ont montré dans leur étude sur les solutions de toluène et d'asphaltènes et résines que l'adsorption de ces composés à la surface peut prendre des temps très longs par rapport



aux solutions aqueuses. Dans le cas de nos pétroles, cet équilibre a été trouvé entre 1500 et 2000s. Les valeurs à l'équilibre obtenues pour les différents pétroles sont résumées dans le Tableau V-4.

**Tableau V-4 Valeurs de tension superficielle à l'équilibre après 2000s**

	<b>DSA 25</b>	<b>Tracker</b>
<b>Pétrole</b>	<b><math>\sigma</math> (mN/m)</b>	<b><math>\sigma</math> (mN/m)</b>
F	25,6±0,3	24,8±0,2
Z1	25,4±0,1	24,8±0,1
Z2	27,5±0,2	28,5±0,2
M1	27,8±0,2	-
M2	28,9±0,1	29,4±0,2
DS1	28,6±0,1	-
DS2	28,0±0,1	-
DH1	27,2±0,1	-
DH2	25,1±0,2	-

Si on regarde les valeurs de la tension superficielle mesurées à l'équilibre, on voit qu'elles sont comprises entre 24 et 30 mN/m, valeurs typiques dans les fluides non aqueux et notamment pétroliers. Notons que pour les quatre pétroles qui ont été étudiés avec les deux tensiomètres, on observe un très bon accord entre les valeurs mesurées. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur pour tous les systèmes pétroliers étudiés et on peut donc conclure en accord avec Friberg [2010] que la tension superficielle n'apparaît pas comme un paramètre déterminant pour l'étude des mousses pétrolières.

### **1.3.2. Rhéologie interfaciale**

Les propriétés rhéologiques de surface ont été reconnues comme importantes pour la formation et la stabilisation des interfaces liquide/liquide ou liquide/gaz (Langevin [2000], Cantat *et al.* [2010], Pugh [1996]). Si on se focalise sur l'étude des mousses, Maldonado-Valderrama *et al.* [2008] suggèrent que l'élasticité de surface et la viscosité de surface jouent un rôle majeur dans la formation et stabilité des films gaz-liquide des mousses de  $\beta$ -caséine. Plus précisément, ils suggèrent que la stabilité de la surface augmente avec l'élasticité de la surface air/liquide alors que la viscosité de surface est liée à la moussabilité du système. Par contre, si on considère les interfaces huileuses, on trouve uniquement des études sur des pétroles dilués, des pétroles synthétiques ou des pétroles légers dû à la difficulté d'obtenir des

mesures des propriétés dilatationnelles dans les pétroles. Différentes difficultés ont été reportées pendant les essais avec ces systèmes. D'une part, Freer *et al.* [2005] montrent la difficulté des mesures dans des systèmes visqueux (comme les pétroles ou les solutions de polymères) dont les forces visqueuses ne peuvent pas être négligées dans l'étude des propriétés de surface même à de faibles fréquences. D'autre part, les différents composants présents dans le pétrole peuvent occasionner des problèmes. Quintero [2008] a étudié les interfaces pétrole/eau en utilisant un pétrole léger non asphalténique, très voisin de notre pétrole F. Dans les mesures à faible température (autour de 20°C) il a été confronté à des problèmes dus à la présence de cristaux de paraffines non solubilisés à l'interface. Pour éviter ce problème, il a déterminé le point de cristallisation de ces paraffines et a ensuite, poursuivi son étude au-dessus de cette température. D'autres auteurs, comme Bauget *et al.* [2001] ou Huan-Quan *et al.* [2011], ont travaillé avec des pétroles synthétiques. Le premier a utilisé des solutions d'asphaltènes et asphaltènes plus résines diluées dans du toluène et le deuxième a étudié des dilutions de pétroles dans un mélange heptane/toluène. Dans les deux cas, la présence des résines a eu comme conséquence une réduction des propriétés dilatationnelles des systèmes. Ces mélanges de résines et d'asphaltènes donnent des modules dilatationnels plus faibles que les mélanges avec des asphaltènes seuls et ils en concluent que la présence des résines dans le milieu a comme conséquence la solubilisation des agrégats d'asphaltènes. Enfin, Callaghan *et al.* [1983] ont étudié l'influence de la rhéologie de surface sur deux pétroles de faible viscosité (13 et 16 cSt) en obtenant des valeurs des modules viscoélastiques très faibles (1,65 et 1,76 mN/m) et équivalents pour les valeurs de l'élasticité et de la viscosité de surface.

Vu l'importance de la rhéologie de surface, on a tenté de réaliser des mesures sur nos pétroles en utilisant le tensiomètre à goutte oscillante Tracker. Dans une première étape, nous avons fait un balayage en fréquences pour identifier celle qui donne la réponse la plus répétable, et nous avons trouvé que c'était celle de 0,1 Hz. Nous avons aussi fait varier l'amplitude de la déformation et nous avons observé qu'une déformation de surface de 8,7% est suffisante pour avoir une bonne réponse. Nous avons donc testé les pétroles F, Z1 et M2 à la température ambiante (condition des tests de moussage par dépressurisation : 20°C), avec une fréquence de 0,1Hz et un taux de déformation de surface de 8,7%. Dans tous les cas, on a utilisé des cycles de 10 oscillations toutes les heures pendant 24h après l'atteinte de l'équilibre de la tension de surface de la goutte (autour de 1500s).

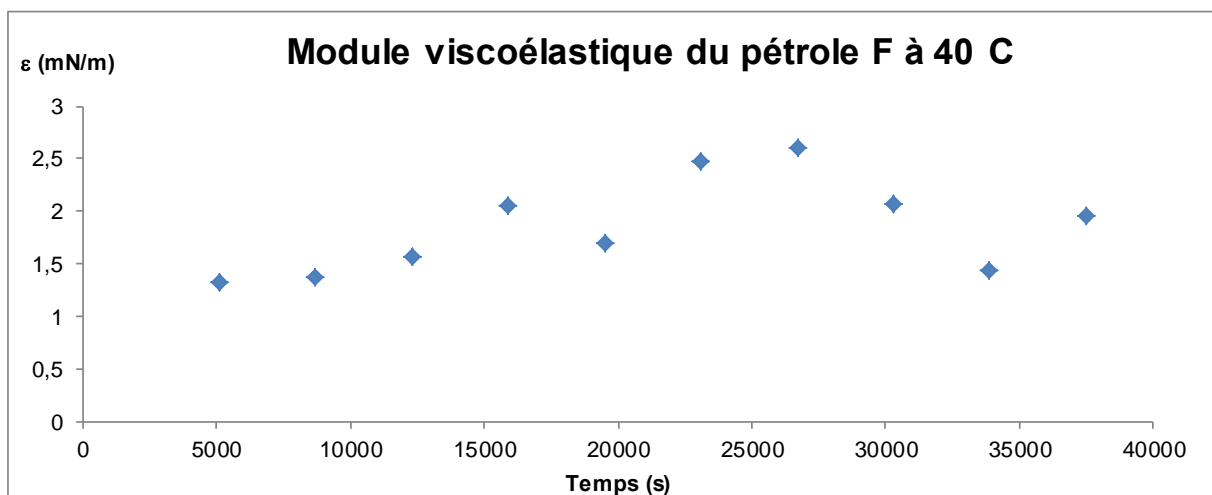
Nous avons d'abord travaillé avec le pétrole F qui est l'échantillon le moins visqueux. Mais nous avons rencontré des problèmes dans la mesure du module d'élasticité. Pour vérifier la

présence des paraffines dans nos pétroles, nous avons réalisé une analyse par DSC au refroidissement pour chaque pétrole (voir thermogrammes en ANNEXE 2). Nous avons trouvé des paraffines dans tous les échantillons à l'exception du pétrole D. Les températures de cristallisation des paraffines estimées à partir des thermogrammes DSC sont résumées dans le Tableau V-5 :

**Tableau V-5 Température de cristallisation des paraffines dans les pétroles**

<b>Pétrole</b>	<b>T<sub>crist</sub> des paraffines (°C)</b>
F	29±1
Z1	13±1
Z2	15±1
M1	13±1
M2	11±1

Comme on peut voir dans le Tableau V-5, la température de cristallisation des paraffines pour le pétrole F est d'autour 29°C et donc pour être sûr que tous les cristaux de paraffines sont dissous dans le pétrole, il faut travailler à températures supérieures à 30°C. Nous avons donc réalisé un test de rhéologie interfaciale à 40°C pour avoir une idée de la valeur du module de viscoélasticité (Figure V-20). Notons qu'il n'est pas possible de relier cette valeur aux propriétés moussantes de l'huile parce que les conditions de cette mesure sont différentes de celles du test de moussage. Si on regarde la Figure V-20, on peut voir que les modules viscoélastiques obtenus sont très faibles (autour 2 mN/m). Etant donné les difficultés expérimentales rencontrées, les incertitudes sur les mesures sont trop élevées pour déterminer de façon fiable les valeurs des modules élastiques et visqueux  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ .



**Figure V-20 Module viscoélastique du pétrole F à 40°C**

Dans le cas du pétrole Z1, on trouve que la température de cristallisation est autour de 15°C. Le pétrole Z1 étant moins visqueux que le pétrole Z2, nous avons donc choisi Z1 pour tenter de mesurer les valeurs du module de viscoélasticité à 20°C (voir Figure V-21).

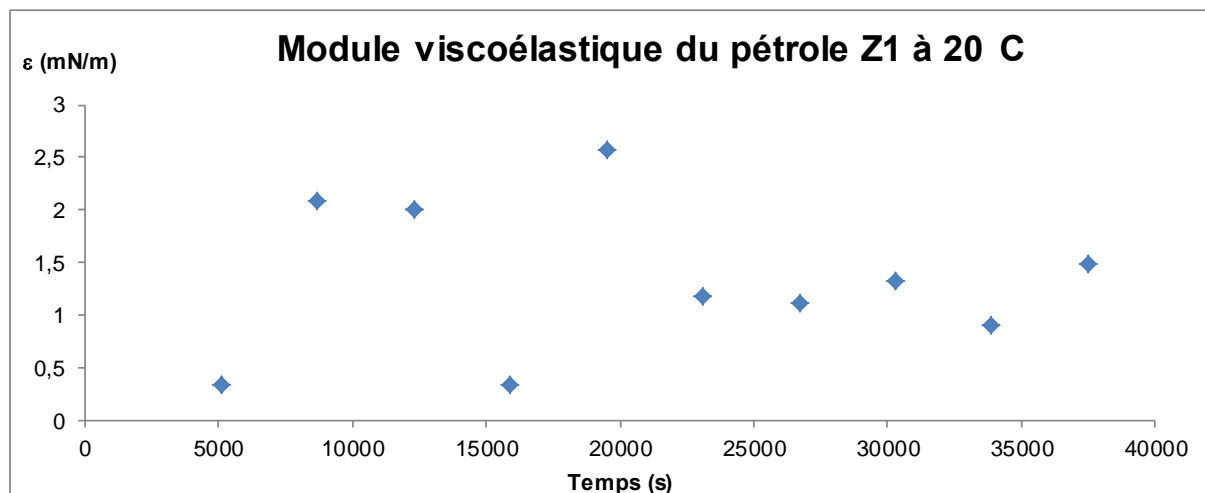


Figure V-21 Module viscoélastique du pétrole Z1 à 20°C

Avec ce pétrole, on observe également de faibles valeurs du module viscoélastique autour de 1,5 mN/m. Comme dans le cas du pétrole F, on est confronté à de grosses incertitudes sur les mesures.

Nous avons essayé de faire des mesures sur le pétrole M2 mais, comme Freer *et al.* [2005] l'ont mentionné, la forte viscosité du pétrole ne nous a pas permis d'obtenir des mesures exploitables de la rhéologie de surface.

Donc, malgré les diverses tentatives de mesure, nous n'avons pas pu mettre en évidence un lien entre les propriétés rhéologiques de surface et les propriétés moussantes du pétrole essentiellement à cause des difficultés d'obtention de mesures fiables dans ces fluides complexes que sont les pétroles. En revanche, dans le cas du pétrole Z1 comme du F (mais à 40°C pour ce dernier), on observe que les valeurs des modules viscoélastique sont très faibles. Si on regarde les modules trouvés dans la littérature, on voit que dans le cas des pétroles de faible viscosité (Callaghan [1989] et Callaghan *et al.* [1983]) les modules de viscoélasticité mesurés sont aussi très faibles (entre 1 et 2,5 mN/m), ce qui est en accord avec nos résultats. Dans l'étude menée par Bauget *et al.* [2001] avec des mélanges de toluène, asphaltènes et résines, les valeurs du module de viscoélasticité sont très faibles pour de faibles concentrations en asphaltènes. Mais une forte concentration en asphaltènes entraîne une augmentation significative du module due à la possible formation d'une couche rigide d'asphaltènes à la surface liquide/air au cours du temps. Cependant, il faut noter que l'ajout

de résines aux solutions d'asphaltènes et toluène a comme conséquence une diminution de ce module viscoélastique. Notons que le pétrole F ne contient pas d'asphaltènes (en tout cas une quantité inférieure à la limite de détection) mais essentiellement des résines et nous n'avons pas observé de formation de couche rigide à l'interface au cours du temps (contrairement à ce qu'a observé Quintero [2008] avec ce type de pétrole dans le cas d'une interface liquide/liquide). Le pétrole Z1 en revanche contient des asphaltènes (4%) mais également une quantité non négligeable de résines (15%), ce qui peut également expliquer les faibles valeurs mesurées, confirmant que dans ce cas, les asphaltènes restent bien dispersés dans le liquide grâce aux résines.

## **2. Le démoussage des pétroles**

### **2.1. Etude de la courbe de démoussage**

En traçant les courbes de cinétique de cassage des mousses formées par dépressurisation, nous avons observé qu'elles montrent systématiquement des tendances sigmoïdales. Si on analyse les courbes de démoussage, on arrive à distinguer trois régions différentes (voir Figure V-22) :

- Région I : cette région n'est pas présente dans tous les cas (comme dans le cas des mousses montrant un cassage très rapide ou dans le cas des additifs antimoussants très efficaces). Dans cette région il n'existe presque pas de changement de la hauteur de la mousse. Le maintien de cette hauteur est dû à la juxtaposition de deux effets de nature opposée. D'une part, on trouve les effets de formation et croissance de la mousse (principalement par nucléation des bulles et mûrissement). D'autre part, on trouve les forces entraînant la destruction de la mousse (drainage du liquide, diffusion du gaz vers l'atmosphère et coalescence des bulles). Si la vitesse de formation de la mousse est égale à la vitesse de destruction de la mousse, la hauteur de la mousse ne changera pas. Dans nos essais on a identifié deux motifs différents pour la persistance de cette hauteur : l'augmentation de la quantité de gaz dissous dans le pétrole (comme on a vu dans le cas des essais à différentes pressions de saturation en gaz) ou l'augmentation de la viscosité de la phase liquide (ce qui a comme conséquence le ralentissement des processus de destruction de la mousse, notamment le drainage).
- Région II : dans cette région on observe une augmentation de la vitesse de cassage de la mousse jusqu'à un point de vitesse maximale, normalement défini par le point d'inflexion de la courbe. Dans cette étape, la vitesse de formation et croissance des

bulles dans la mousse devient de moins en moins importante (parfois négligeable) par rapport aux processus de cassage de la mousse.

- Région III : c'est la dernière étape observée. Après le point d'inflexion, la vitesse de cassage commence à décroître. Cette diminution est due au ralentissement des processus de drainage (la mousse contient de moins en moins de liquide) et de mûrissement (les bulles ont des tailles très proches et donc les différences de pression entre les bulles deviennent très petites). En plus, dans cette étape, commencent à apparaître des phénomènes de stabilisation des films comme l'effet de Gibbs-Marangoni ou la succion capillaire.

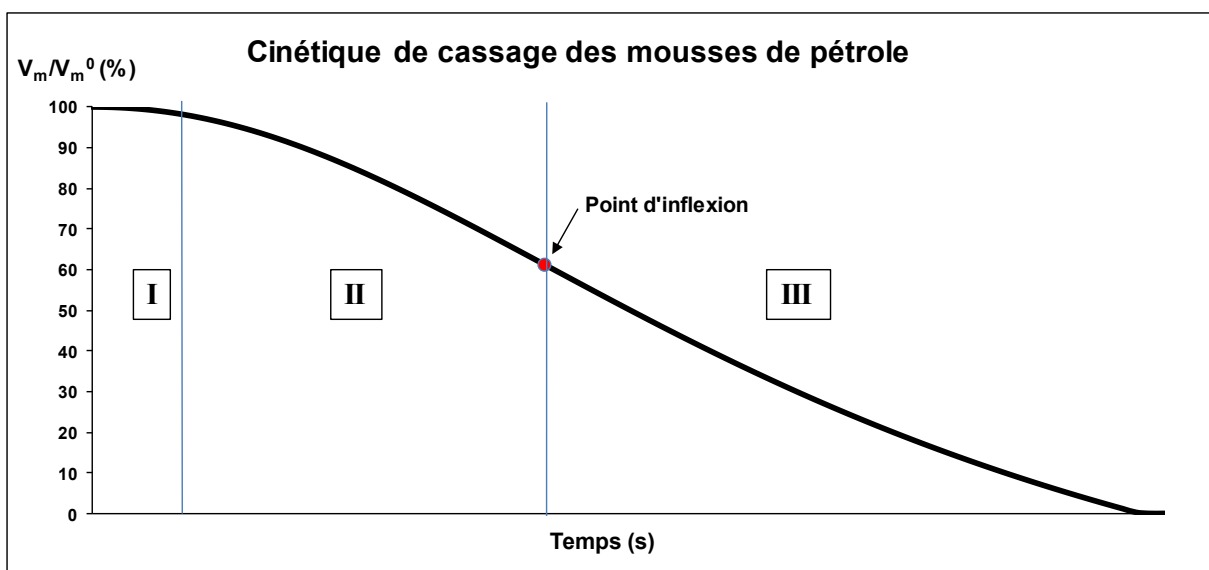


Figure V-22 Représentation schématique d'une courbe de cinétique de cassage

Comme on peut le voir, l'évolution d'une mousse formée par dépressurisation est très complexe. De plus, chaque mousse a son propre comportement et donc, la présence de ces trois étapes ainsi que la moussabilité et la durée de vie de la mousse sont déterminées par les propriétés de chaque système.

## 2.2. Vitesses de cassage

Dans cette section on va étudier la vitesse de cassage des mousses. On peut définir cette vitesse comme le taux de diminution du volume de mousse en fonction du temps. Mathématiquement on peut l'exprimer avec l'équation suivante :

$$v_c = \frac{d\left(\frac{V_m}{V_m^0}\right)}{dt} \quad (5.1)$$

La valeur de la vitesse est donnée par le pourcentage de mousse cassée par unité de temps (%/s). Il faut noter que la vitesse de cassage est négative parce qu'on parle en termes de destruction de mousse. Les Figures V-23 et V-24 représentent les courbes de vitesse de cassage dans le cas des pétroles et des dilutions de pétrole D respectivement.

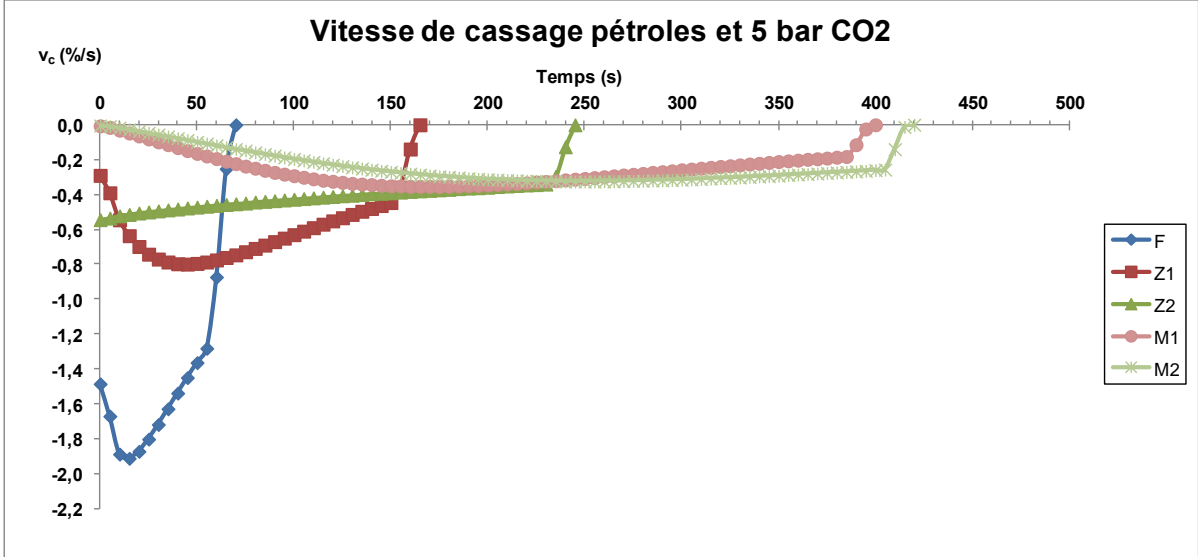


Figure V-23 Vitesses de cassage des pétroles et 5 bar de CO<sub>2</sub>

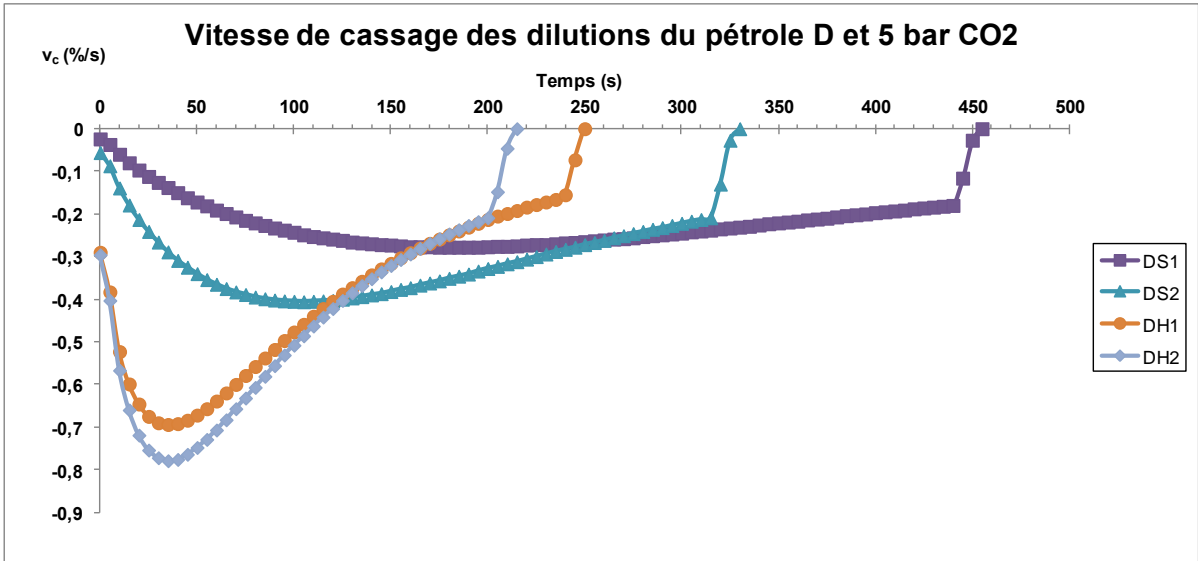


Figure V-24 Vitesses de cassage des dilutions du pétrole D et 5 bar de CO<sub>2</sub>

Si on observe les Figures V-23 et V-24, on peut voir que pour toutes les courbes, à l'exception du pétrole Z2, on observe une valeur maximale du module de vitesse. Cette valeur correspond à la vitesse au point d'inflexion de la courbe de cassage (voir Figure V-22). Concernant la courbe correspondant au pétrole Z2, on constate que la vitesse de cassage est presque linéaire. On peut aussi noter que moins le pétrole est visqueux, plus la vitesse de destruction est importante.

Comme illustré sur la Figure V-22, on différencie trois parties dans la courbe de cassage. Si on parle en termes de vitesse, on peut différencier trois vitesses caractéristiques correspondant à chaque région de la courbe de cassage :

- La vitesse initiale ( $v_{c,0}$ )
- La vitesse maximale ( $v_{c,max}$ )
- La vitesse finale ( $v_{c,f}$ ) :

Les valeurs de vitesses peuvent être obtenues de deux façons différentes : par dérivation directe des courbes de cinétique de cassage ou par la dérivation du modèle mathématique (Equation 3.12). Nous avons choisi la deuxième méthode pour l'obtention des vitesses à l'exception de la vitesse initiale pour laquelle nous sommes obligés de dériver la courbe de cinétique de cassage (la résolution mathématique de la dérivée du modèle pour  $t=0$  est une indétermination mathématique). Le Tableau V-6 rassemble les valeurs de ces vitesses pour les pétroles et dilutions testés.

**Tableau V-6 Vitesses de cassage des pétroles**

<b>Pétrole</b>	<b><math>v_{c,0}</math> (%/s)</b>	<b><math>v_{c,max}</math> (%/s)</b>	<b><math>v_{c,f}</math> (%/s)</b>
F	-1,486	-1,926	-1,173
Z1	-0,290	-1,468	-0,414
Z2	-0,544	-0,544	-0,217
M1	-0,006	-0,374	-0,089
M2	-0,004	-0,202	-0,081
DS1	-0,024	-0,334	-0,069
DS2	-0,056	-0,711	-0,129
DH1	-0,296	-1,622	-0,208
DH2	-0,296	-1,626	-0,274

Nous allons maintenant étudier chaque vitesse et identifier quels sont les paramètres qui ont une influence sur chacune d'elles.

- **Vitesse initiale de cassage**

Cette vitesse nous donne une information sur la présence de la première région décrite sur la Figure V-22. La présence d'un plateau dans la courbe de cassage de la mousse se traduit par des valeurs de vitesses initiales proches de 0. Si on trace les valeurs de la vitesse initiale en fonction de la viscosité du fluide, on peut observer logiquement que plus la viscosité augmente, plus cette vitesse diminue (selon une tendance décroissante exponentielle, Figure



V-25). En effet, plus la viscosité est élevée et plus la vitesse de drainage du liquide est ralentie et, en conséquence, plus la mousse sera stable dans les premiers instants de sa vie.

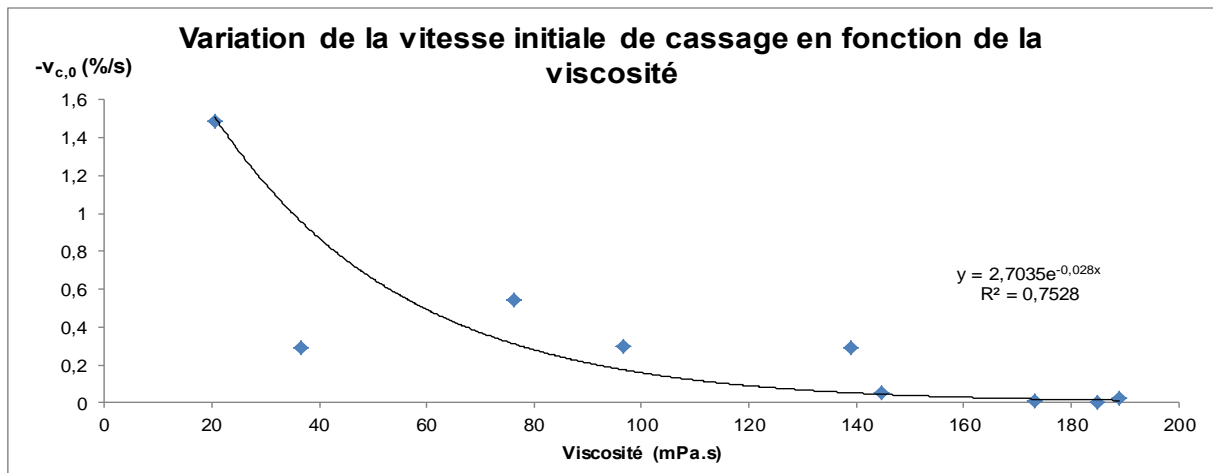


Figure V-25 Variation de la vitesse initiale en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO<sub>2</sub>

On observe le même type de comportement en fonction de la densité (Figure V-26). En effet, plus le pétrole est léger, plus la concentration en composants stabilisants de la mousse, notamment les résines et asphaltènes (qui se trouvent dans les fractions les plus lourdes) est faible, et donc plus la mousse est instable.

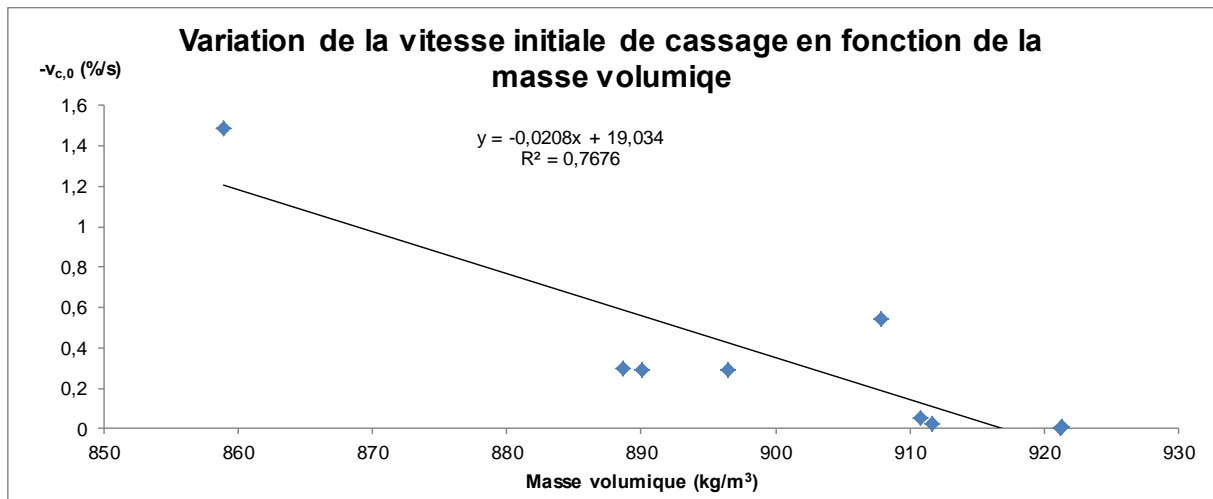


Figure V-26 Variation de la vitesse initiale en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO<sub>2</sub>

Si on regarde la variation de la vitesse initiale en fonction de la composition du brut (voir Figure V-27) on voit évidemment que plus la concentration en composés amphiphiles (asphaltènes et résines) augmente, plus la vitesse initiale est petite.

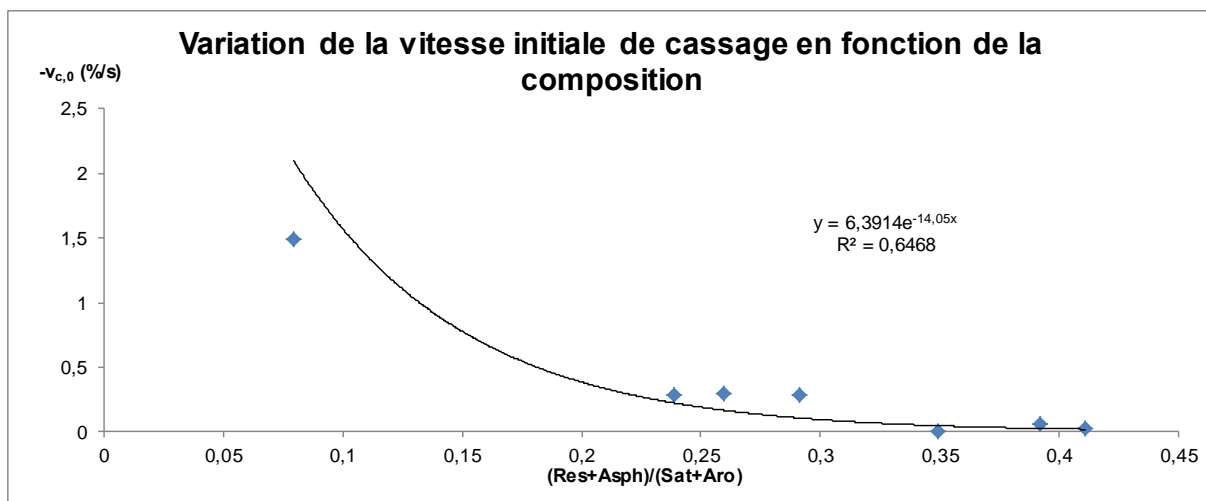


Figure V-27 Variation de la vitesse initiale en fonction de la composition du pétrole et 5 bar de CO<sub>2</sub>

Si on couple les effets de la viscosité et de la composition (comme nous avons vu dans la section 1 de ce chapitre), il est possible de voir que plus le produit de la viscosité par le ratio (Résines+Asphaltènes)/(Saturés+Aromatiques) augmente, plus la vitesse diminue, en observant une tendance type exponentielle décroissante (Figure V-28).

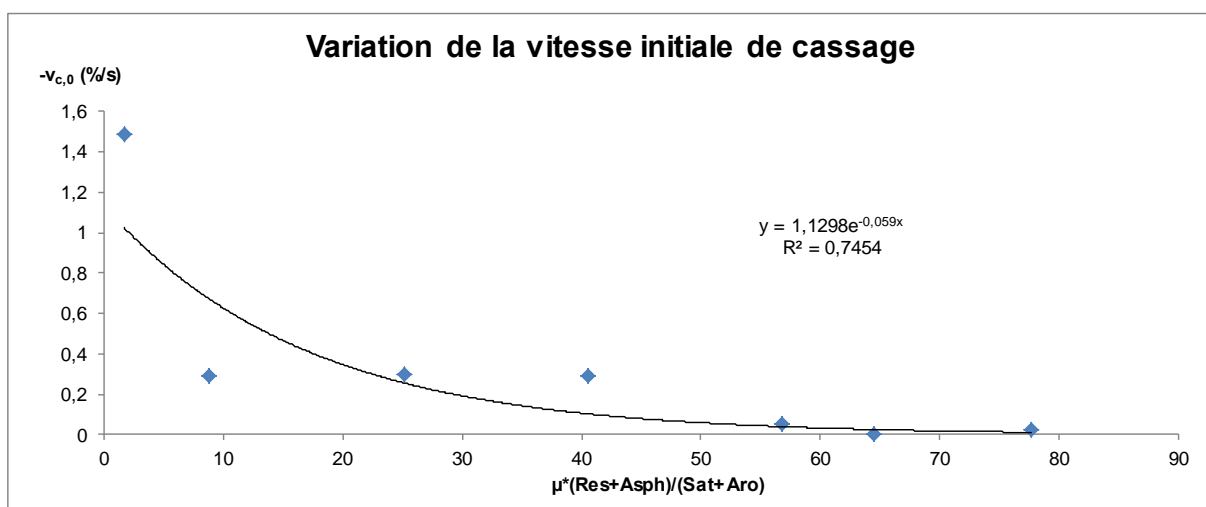


Figure V-28 Variation de la vitesse initiale en fonction de la combinaison de la viscosité et de la composition du pétrole

D'autre part, cette vitesse est aussi fonction de la quantité de gaz présente dans le milieu liquide. En effet, plus on augmente la pression de saturation du gaz, plus la mousse est stable à cause de l'augmentation de la quantité de gaz dissous. Ceci se traduit par des valeurs plus faibles de la vitesse initiale (Figures V-29 et V-30).

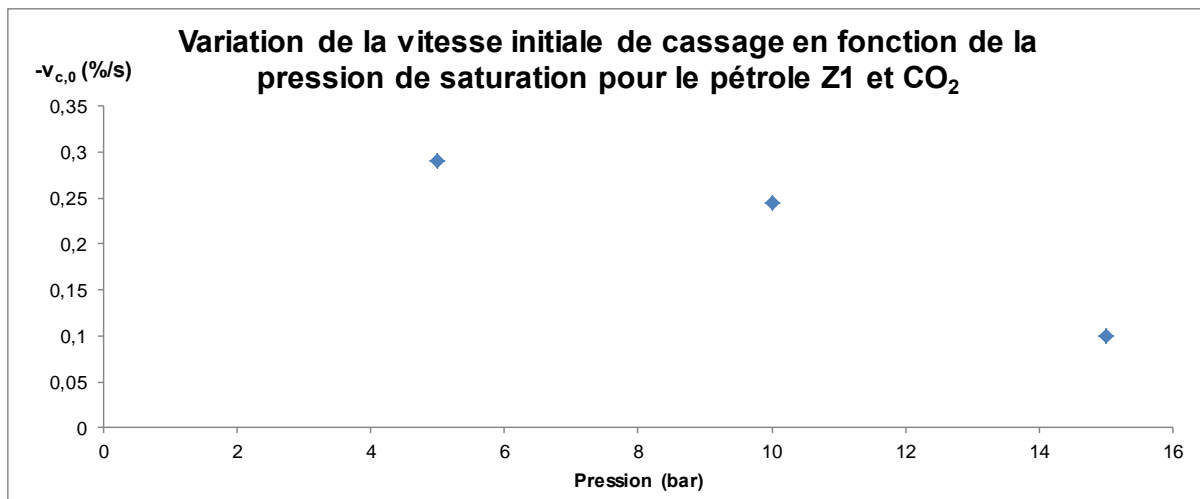


Figure V-29 Variation de la vitesse initiale en fonction de la pression de saturation dans le pétrole Z1 et CO<sub>2</sub>

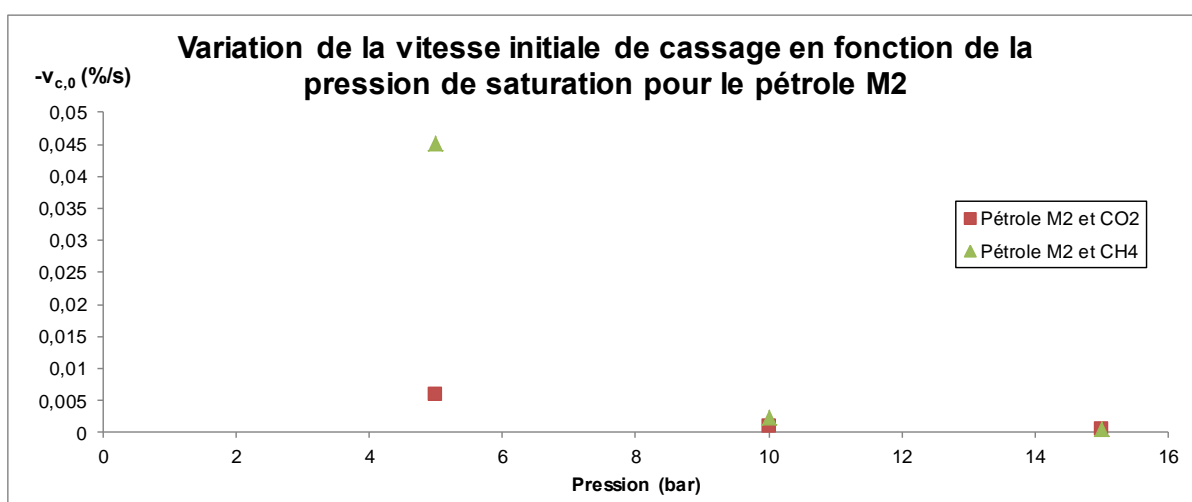


Figure V-30 Variation de la vitesse initiale en fonction de la pression de saturation dans le pétrole M2 et différents gaz

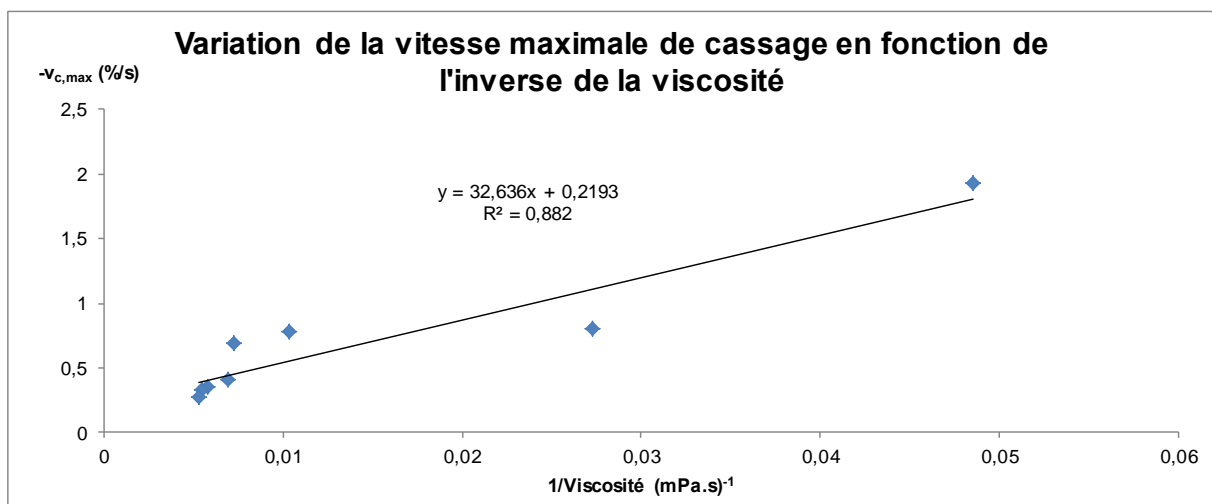
Si on compare les Figures V-29 et V-30, on observe que les vitesses dans le pétrole M2 à la même pression de saturation du gaz sont plus faibles que dans le pétrole Z1 car sa viscosité est plus élevée. De plus, on voit clairement que les mousses faites avec le CH<sub>4</sub> comme gaz de saturation forment des mousses moins stables initialement. Cette différence est due à la différence de solubilité du gaz dans le fluide, comme on l'a vu précédemment (Tableau V-3). En effet, le CO<sub>2</sub> est plus soluble et donc la quantité de gaz dissous est plus importante par rapport au CH<sub>4</sub>.

- **Vitesse maximale de cassage**

C'est la vitesse correspondant au point d'inflexion de la courbe de démoussage. A ce point on trouve un changement du taux de démoussage qui correspond au point de transition entre les régions II et III. Donc, cette vitesse nous donnera de l'information sur la présence de la région

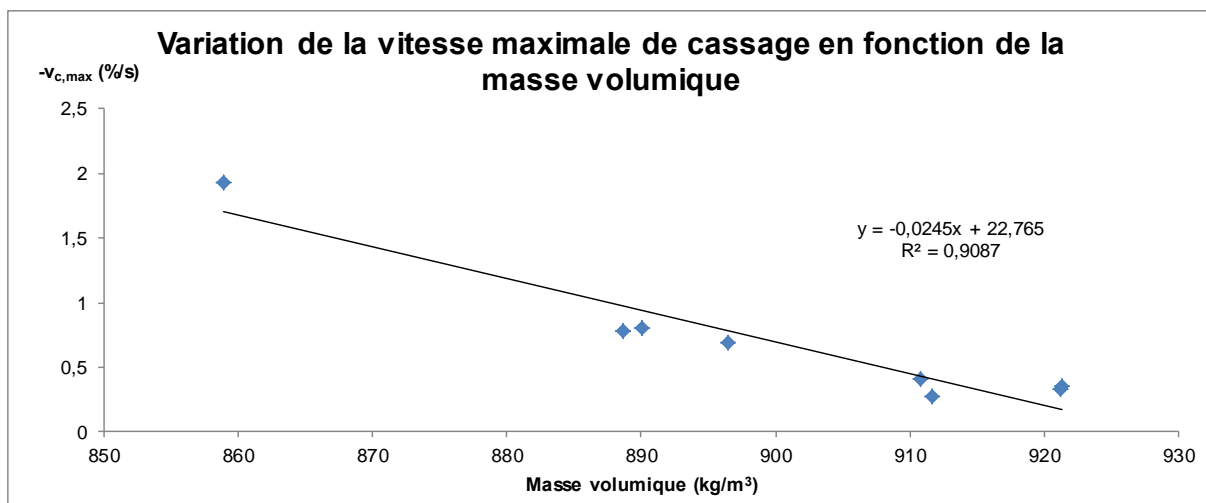
II et son comportement. Dans le cas où cette deuxième région n'existe pas, cette vitesse est la même que la vitesse initiale. Ce dernier cas correspond aux systèmes qui présentent une vitesse de cassage homogène sur toute la vie de la mousse (comme c'est le cas du pétrole Z2 pour lequel on observe une cinétique de cassage linéaire et donc il n'existe pas de différenciation des régions II et III) ou en présence de certains additifs (pour lesquels le cassage dans la région II est tellement rapide que la région déterminante pour le cassage est la région III).

Pour l'analyse de cette vitesse, on ne prendra en compte que les courbes qui présentent le point d'inflexion. Si on trace la variation de la vitesse maximale en fonction de l'inverse de la viscosité, on peut voir que plus le fluide est visqueux, plus la vitesse est faible, selon une relation plutôt linéaire (Figure V-31). Cette tendance s'explique facilement si l'on considère les mécanismes de destruction des mousses (drainage, mûrissement et coalescence). En effet, ces processus sont fortement dépendants de la viscosité.



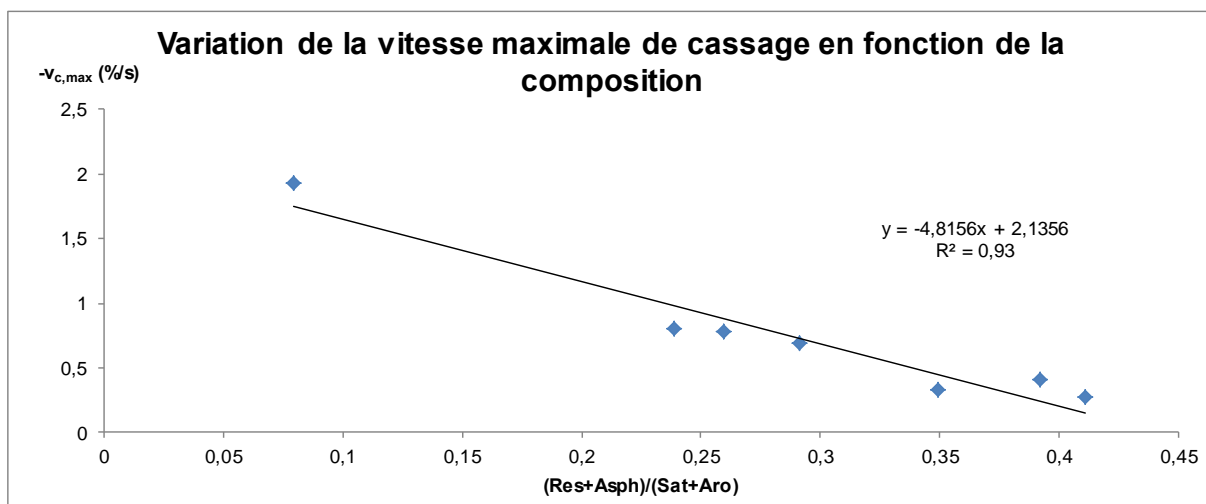
**Figure V-31** Variation de la vitesse maximale en fonction de l'inverse de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO<sub>2</sub>

Notons que l'on obtient une relation quasi linéaire entre la vitesse maximale de cassage et la densité du fluide (Figure V-32).



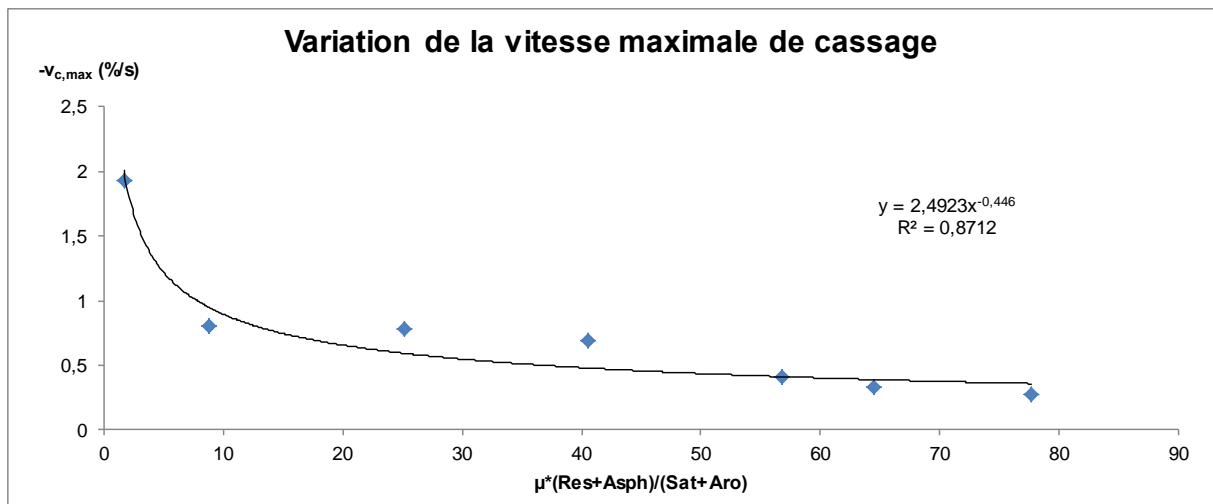
**Figure V-32** Variation de la vitesse maximale en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO<sub>2</sub>

En regardant l'influence de la composition, on trouve que la vitesse maximale est fortement liée à la composition du fluide. En effet, plus le ratio (Rés+Asph)/(Sat+Aro) augmente, plus la mousse est stable, donc plus la vitesse de cassage maximale est faible (Figure V-33).



**Figure V-33** Variation de la vitesse maximale en fonction de la composition du pétrole et 5 bar de CO<sub>2</sub>

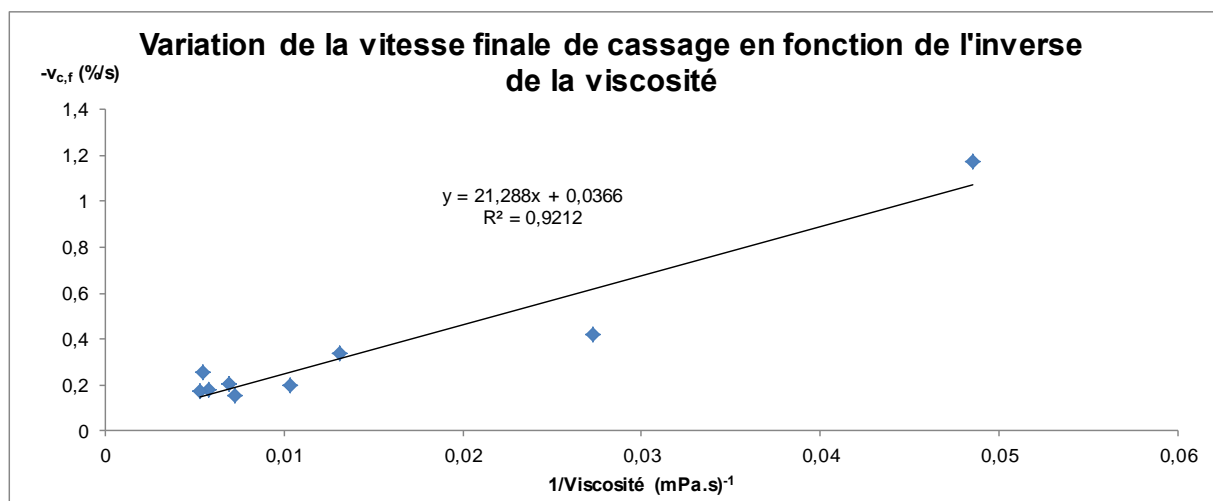
Comme nous l'avons fait pour la vitesse initiale, on peut coupler les effets de la viscosité et de la composition (Figure V-34). On observe une diminution de la vitesse maximum selon une loi de puissance décroissante.



**Figure V-34** Variation de la vitesse maximale en fonction de la combinaison de la viscosité et de la composition du pétrole

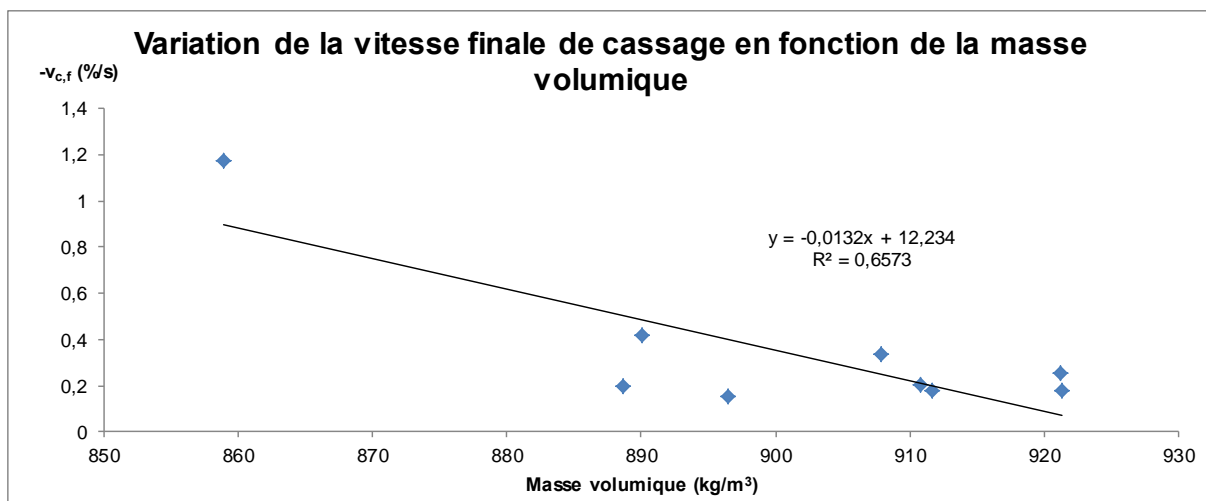
- **Vitesse finale de cassage**

Cette vitesse correspond à la vitesse de cassage en fin de vie de la mousse. Cette vitesse nous donne une idée de la stabilité de la mousse à la toute fin du processus de cassage. Si on représente la vitesse finale de cassage en fonction de l'inverse de la viscosité, on peut observer une augmentation quasi linéaire de cette vitesse (voir Figure V-35). La viscosité offre une résistance aux processus de destruction de la mousse et donc, des valeurs importantes de la viscosité ont comme conséquence une réduction de la vitesse finale de cassage.



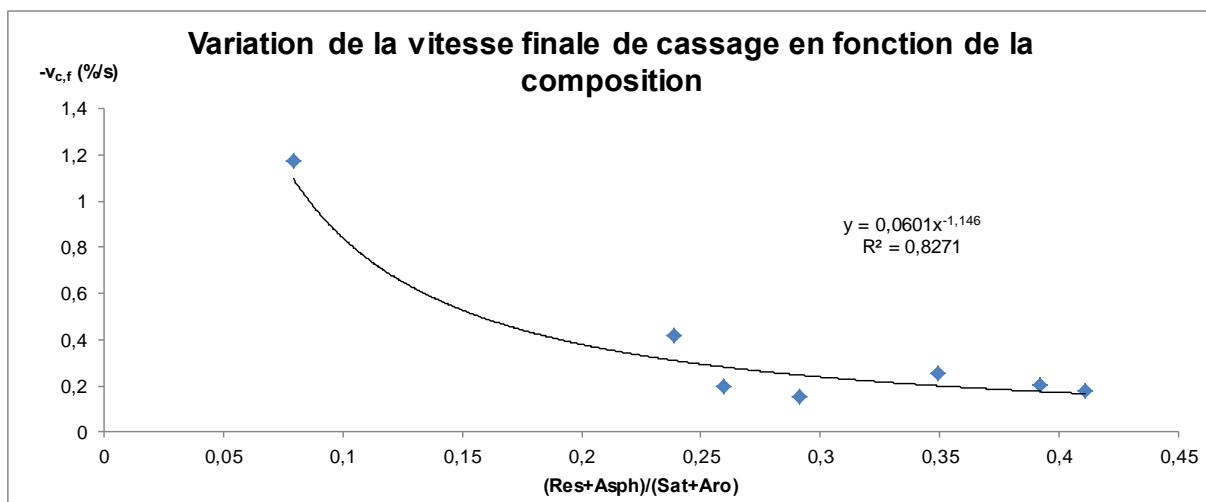
**Figure V-35** Variation de la vitesse finale de cassage en fonction d'inverse de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO<sub>2</sub>

En regardant la masse volumique du fluide, comme dans les cas précédents, plus le pétrole est lourd, plus la vitesse de cassage diminue (Figure V-36).



**Figure V-36** Variation de la vitesse finale de cassage en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO<sub>2</sub>

La Figure V-37 montre que la vitesse finale est fortement corrélée à la composition du fluide pétrolier, comme dans les cas précédents. Enfin, on observe comme pour la vitesse maximale une relation entre la vitesse finale et le produit de la viscosité par le ratio (Résines+Asphaltènes)/(Saturés+Aromatiques) (Figure V-38), selon une loi de puissance décroissante.



**Figure V-37** Variation de la vitesse finale en fonction de la composition du pétrole et 5 bar de CO<sub>2</sub>

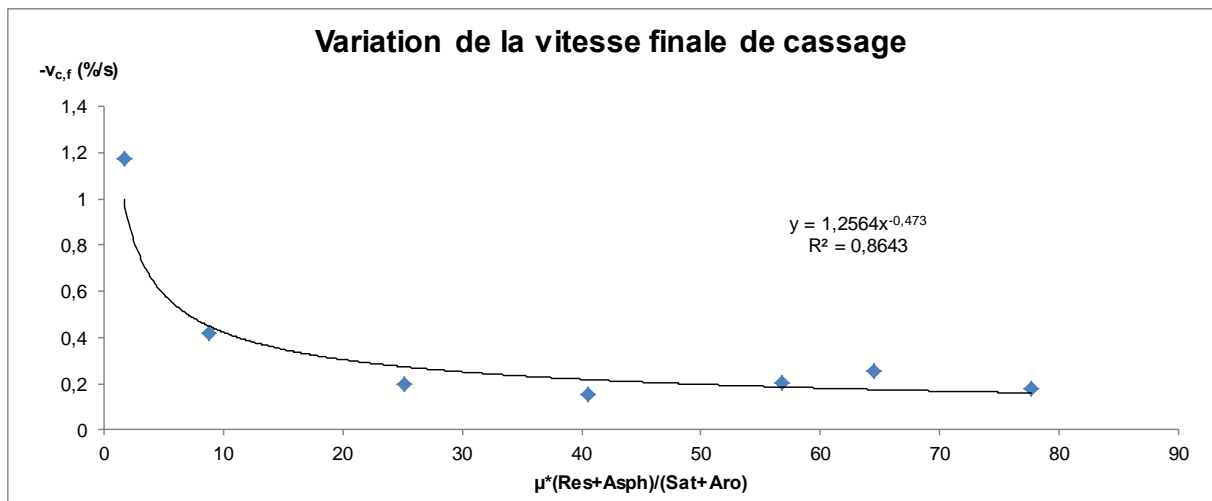


Figure V-38 Variation de la vitesse finale en fonction de la combinaison de la viscosité et de la composition du pétrole

### 3. Cassage de la mousse par additifs chimiques

#### 3.1. Mécanismes classiques de cassage des mousses par additifs chimiques

L'ajout des agents antimousses et démoussants a comme conséquence une réduction de la quantité de mousse créée (effet antimoussant) ainsi que de sa durée de vie (effet démoussant). Dans le cas des mousses aqueuses, les mécanismes d'action des antimousses ont été analysés en fonction de la tension de surface entre l'air, l'eau et l'huile antimousse (Bergeron *et al.* [2003 et 1997b], Equations 1.23, 1.24, 1.25 du Chapitre I). Avec la mesure de ces tensions il est simple d'estimer les valeurs des coefficients d'entrée  $E_{a/i}$ , d'étalement  $S_{a/i}$  et de pontage  $B_{a/i}$ . Par contre, il est très important de noter qu'une des hypothèses de base est que les trois phases sont immiscibles (les antimousses utilisés dans les mousses aqueuses se trouvent sous forme de gouttes d'émulsion huile silicone dans l'eau). Dans notre cas, les additifs ont été dilués dans un solvant organique (cyclohexane ou xylène) et on ne connaît pas leur état d'agrégation dans le fluide pétrolier (on ne sait pas si les additifs se trouvent dissous ou sous forme de gouttelettes d'antimousse). Il faut noter que les additifs sont complètement solubles dans les solvants avant ajout dans le pétrole. De son côté, Wylde [2010] a émis l'hypothèse que les antimousses dans le pétrole agissent par étalement à l'interface gaz/liquide en produisant des variations de tension à la surface de la bulle. Donc, l'hypothèse de la non solubilité apparaît très importante parce qu'un produit soluble pourra favoriser la production de mousse.



Quand on ajoute les additifs dans le pétrole, on trouve que la variation de la tension superficielle est très faible et, par conséquent, il n'est pas possible d'attribuer les effets dé moussant ou antimousse au changement de la tension (voir les Tableaux V-7 et V-8). La mesure des tensions des pétroles avec 40 ppm d'additif a été faite avec le tensiomètre à goutte Krüss DSA 25 à l'équilibre.

**Tableau V-7 Tensions de surface des pétroles Z1 et M1 et 40 ppm d'additif mesurées avec le tensiomètre Krüss DSA 25**

Pétrole	Additif	$\sigma$ (mN/m)	Pétrole	Additif	$\sigma$ (mN/m)
Z1	Sans additif	25,4±0,1	M1	Sans additif	27,8±0,2
	S1	23,4±0,1		S1	28,6±0,3
	S2	23,1±0,1		S2	28,0±0,4
	S3	23,2±0,1		S3	29,2±0,1
	S4	23,6±0,1		S4	28,9±0,1
	FS1	23,3±0,2		FS1	30,8±0,1

**Tableau V-8 Tensions de surface des pétroles Z2 et M2 et 40 ppm d'additif mesurées avec le tensiomètre Krüss DSA 25**

Pétrole	Additif	$\sigma$ (mN/m)	Pétrole	Additif	$\sigma$ (mN/m)
Z2	Sans additif	27,5±0,2	M2	Sans additif	28,9±0,1
	SOH1	27,3±0,1		SOH1	28,4±0,3
	SOH2	27,2±0,2		SOH2	27,9±0,2
	SOH3	27,3±0,2		SOH3	28,7±0,1
	S9	27,1±0,1		S2	26,9±0,1
				S5	27,1±0,1
				S9	28,8±0,1
				FS1	29,5±0,2

Nous avons estimé les valeurs des coefficients décrivant les mécanismes d'action des additifs dans les mousses aqueuses. Pour calculer les valeurs des coefficients d'entrée, d'étalement et de pontage, on doit connaître la tension de surface entre l'additif et l'air et entre l'additif et le pétrole. On a déterminé ces paramètres pour le cas du pétrole M2 avec les additifs S2, S5, FS1 et SOH1 (il faut noter que même si nous n'avons pas testé la fluorosilicone FS1 dans l'échantillon M2 nous avons tout de même calculé les valeurs des

coefficients pour cet additif). Les valeurs de tension entre l'additif et l'air sont résumées dans le Tableau V-9 et les valeurs de tension interfaciale pétrole/additif dans le Tableau V-10.

**Tableau V-9 Tensions superficielles des additifs mesurées avec le tensiomètre Krüss DSA 25**

<b>Additif</b>	<b><math>\sigma</math> (mN/m)</b>
S2	22,6±0,3
SOH1	24,0±0,2
FS1	21,7±0,3
S5	22,4±0,1

**Tableau V-10 Tensions interfaciales entre pétrole M2 et additifs mesurées avec le tensiomètre Krüss DSA 25**

<b>Additif</b>	<b><math>\sigma</math> (mN/m)</b>
S2	3,6±0,3
SOH1	2,0±0,1
FS1	1,5±0,3
S5	3,9±0,2

Nous avons calculé les valeurs des coefficients  $E_{a/i}$ ,  $S_{a/i}$  et  $B_{a/i}$ , qui sont résumées dans le Tableau V-11.

**Tableau V-11 Coefficients d'entrée, d'étalement et de pontage des additifs dans le pétrole M2**

	<b><math>E_{a/o}</math> (mN/m)</b>	<b><math>S_{a/o}</math> (mN/m)</b>	<b><math>B_{a/o}</math> (mN/m)<sup>2</sup></b>
<b>S2</b>	12,8	5,49	457
<b>SOH1</b>	11,5	7,49	461
<b>FS1</b>	11,2	8,08	465
<b>S5</b>	7,9	0,06	228

On voit que les coefficients d'entrée, d'étalement et de pontage pour la silicone S2, la silicone hydroxylée SOH1 et la fluorosilicone FS1 ont des valeurs très proches. En revanche, les coefficients de la silicone S5 sont inférieurs à ceux des autres additifs alors qu'elle agit comme le deuxième meilleur additif dans le cas du pétrole M2. Si on prend en compte l'hypothèse de Wylde [2010], cet additif est caractérisé par un coefficient d'étalement presque nul et en conséquence il ne peut pas agir selon ce mécanisme. Ceci met en évidence que les mécanismes définis pour les systèmes aqueux ne sont pas forcément les mêmes que les mécanismes impliqués dans la destruction des mousses de pétrole formées par dépressurisation.

En effet, pour leur mise en œuvre dans les systèmes aqueux, les silicones sont mises en émulsion (les phases sont immiscibles). En revanche, dans le cas des pétroles, les additifs sont

injectés dans les pétroles dilués dans des solvants organiques (cyclohexane pour les silicones et le FS1 et xylène pour les silicones hydroxylées) et non pas émulsionnés. Pour appréhender les mécanismes mis en jeu avec ces systèmes, il faudrait connaître l'état d'agrégation des silicones dans le pétrole.

### 3.2. Analyse de l'action des additifs chimiques dans les pétroles

Dans cette section, on tentera d'analyser le mode d'action des additifs chimiques dans les pétroles. Il faut noter que le comportement des additifs dépend de leurs propriétés (taille, forme, viscosité, masse molaire) comme de leur nature chimique (PDMS, silicone hydroxylée, silicone fluorée, présence de solide ou d'organiques, etc.). En outre, il faut aussi prendre en compte l'effet du pétrole car nous avons vu que le comportement des additifs diffère en fonction de la composition et des propriétés du pétrole.

Pour cette raison, nous avons étudié les effets des additifs par familles dans les différents pétroles. Toutes les données disponibles sur les silicones sont rassemblées dans les Tableaux II-2 à II-5 du chapitre 2.

#### 3.2.1. Silicones PDMS (S1 à S4)

Ces silicones ont été testées dans les pétroles Z1 et M1. Les Figures V-39 et V-40 représentent les courbes de vitesse de cassage pour chaque pétrole en fonction du temps. Sur ces figures on peut voir une différence dans l'évolution des vitesses en fonction du pétrole utilisé. Si on regarde les vitesses initiales, on constate que plus la silicone est de masse molaire élevée, plus la vitesse de cassage initiale est élevée. Les vitesses de cassage initiale, maximale et finale sont résumées dans le Tableau V-12.

**Tableau V-12 Vitesses de cassage des pétroles Z1 et M1 avec 40 ppm d'additif PDMS. Entre parenthèses est indiquée la masse molaire de l'additif**

	Pétrole Z1			Pétrole M1		
	$v_{c,0}$ (%/s)	$v_{c,max}$ (%/s)	$v_{c,f}$ (%/s)	$v_{c,0}$ (%/s)	$v_{c,max}$ (%/s)	$v_{c,f}$ (%/s)
Pétrole	-0,290	-0,799	-0,421	-0,006	-0,354	-0,177
S1 (1000)	-0,546	-1,502	-0,415	-0,425	-0,658	-0,166
S2 (12500)	-0,760	-2,008	-0,267	-0,456	-0,543	-0,090
S3 (60000)	-1,730	-1,922	-0,218	-0,609	-0,634	-0,076
S4 (500000)	-1,892	-1,930	-0,180	-1,023	-1,023	-0,135

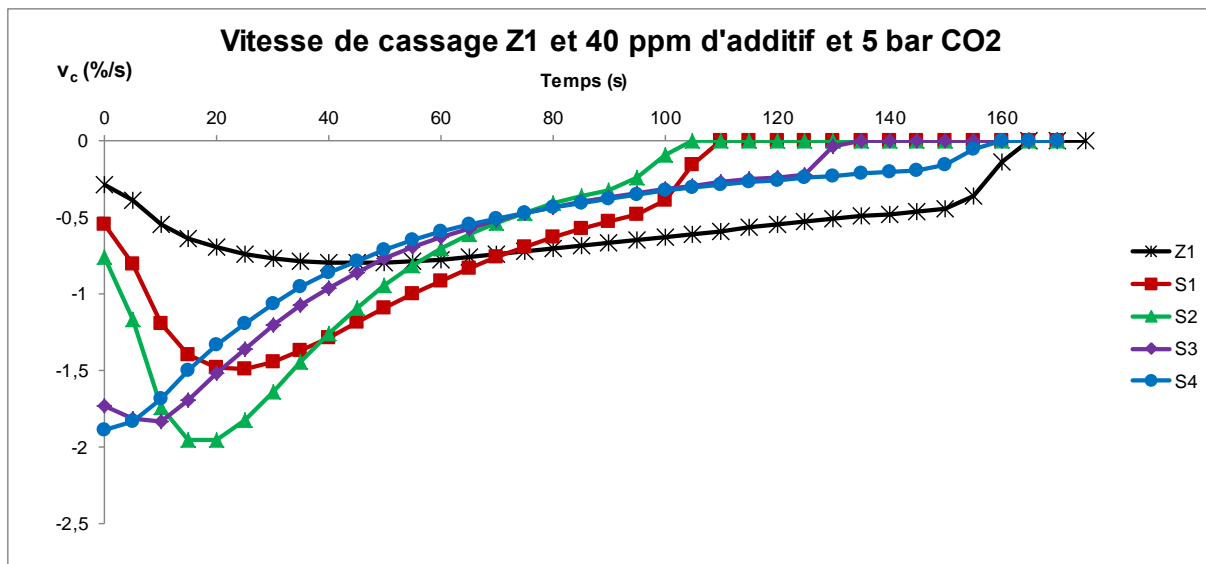


Figure V-39 Vitesse de cassage du pétrole Z1 et 40 ppm des silicones S et 5 bar de CO<sub>2</sub>

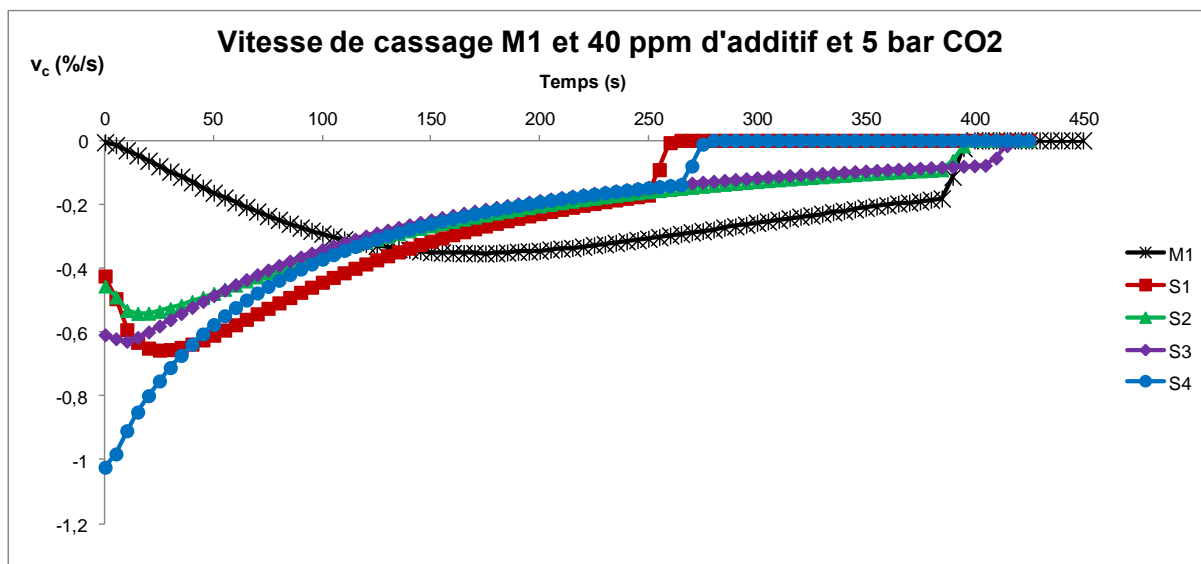


Figure V-40 Vitesse de cassage du pétrole M1 et 40 ppm des silicones S et 5 bar de CO<sub>2</sub>

Afin de comparer plus facilement les cinétiques entre les deux pétroles, on a représenté les vitesses de cassage normalisées par rapport à la vitesse maximale  $v_c/v_{c,max}$  en fonction du volume de mousse normalisé  $V_m/V_m^0$  (Figures V-41 et V-42).

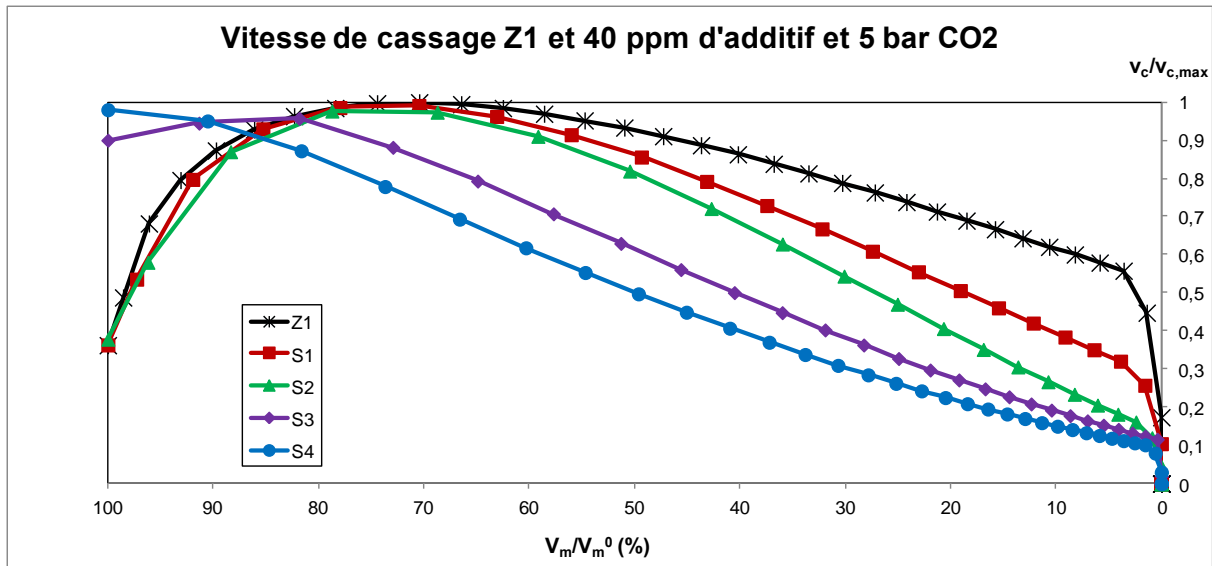


Figure V-41 Vitesses de cassage normalisées du pétrole Z1 et 40 ppm des silicones S et 5 bar de CO<sub>2</sub>

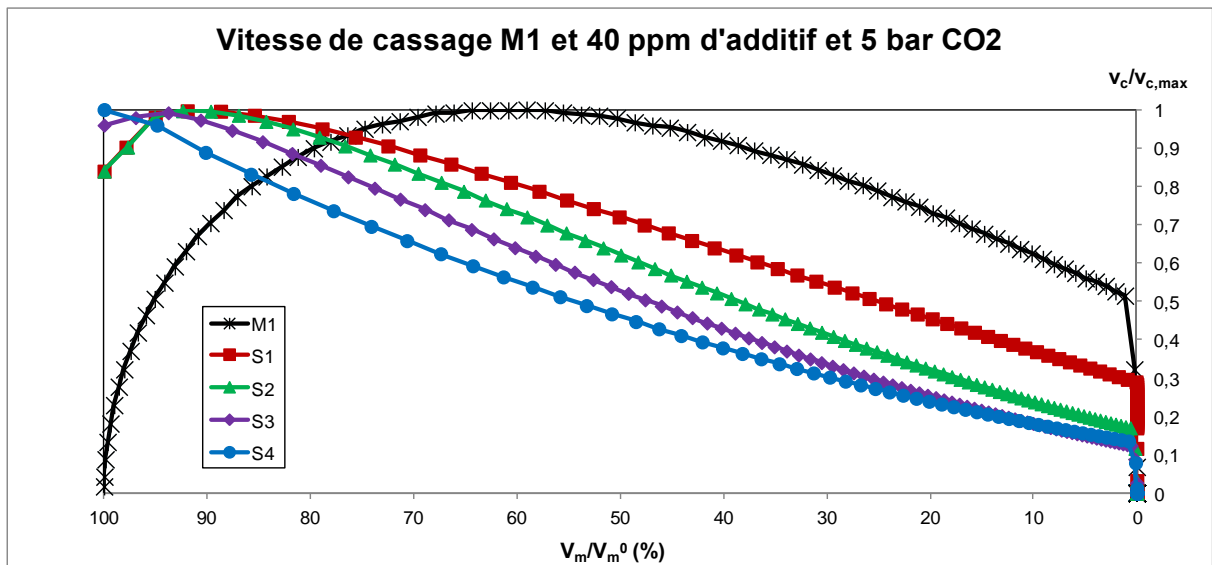


Figure V-42 Vitesses de cassage normalisées du pétrole M1 et 40 ppm des silicones S et 5 bar de CO<sub>2</sub>

Sur ces figures on peut voir que les tendances sont similaires. La vitesse initiale de cassage augmente avec la longueur de la silicone, mais plus la silicone est de faible masse, plus les vitesses normalisées sont élevées après la vitesse maximum de cassage. Si on observe la vitesse maximale, on constate que plus la silicone est de masse élevée, plus le maximum de vitesse se déplace vers les premières étapes de la vie de la mousse, jusqu'à devenir égal à la vitesse initiale de cassage dans le cas de la silicone S4 de plus forte masse. Il semble logique de conclure que ces additifs agissent sur la région II de la cinétique de cassage.

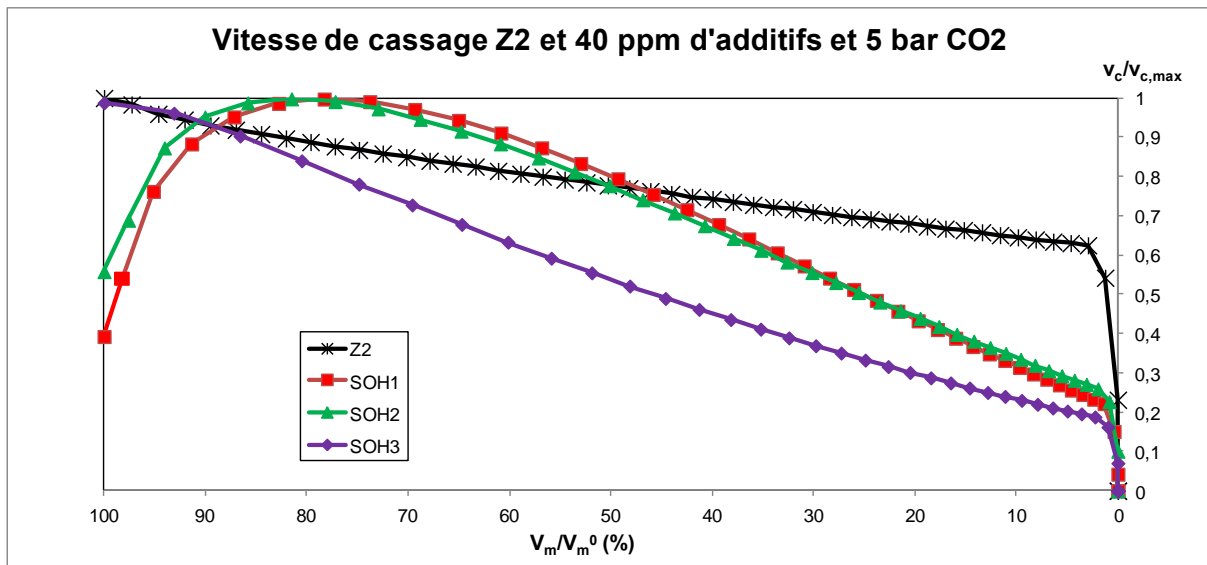
### 3.2.2. Silicones PDMS-OH (SOH1 à SOH3)

Ces silicones ont été testées dans les pétroles Z2 et M2. Les valeurs de vitesse de cassage initiale, de vitesse maximale et de vitesse finale sont résumées dans le Tableau V-13. On peut voir que la silicone SOH3 montre les vitesses de cassage les plus importantes.

**Tableau V-13 Vitesses de cassage des pétroles Z2 et M2 avec 40 ppm d'additif PDMS-OH. Entre parenthèses est indiquée la masse molaire de l'additif**

Pétrole	Pétrole Z2			Pétrole M2		
	$v_{c,0}$ (%/s)	$v_{c,max}$ (%/s)	$v_{c,f}$ (%/s)	$v_{c,0}$ (%/s)	$v_{c,max}$ (%/s)	$v_{c,f}$ (%/s)
Pétrole	-0,544	-0,544	-0,335	-0,004	-0,325	-0,254
SOH1 (14000)	-0,354	-0,901	-0,188	-0,304	-0,437	-0,067
SOH2 (50000)	-0,482	-0,864	-0,208	-0,350	-0,415	-0,086
SOH3 (135000)	-1,378	-1,395	-0,245	-0,610	-0,610	-0,102

Comme dans le cas des silicones PDMS, nous avons représenté les vitesses normalisées par rapport à la vitesse maximale en fonction du volume de mousse normalisé (Figures V-43 et V-44) :



**Figure V-43 Vitesses de cassage normalisées du pétrole Z2 et 40 ppm des silicones SOH et 5 bar de CO<sub>2</sub>**

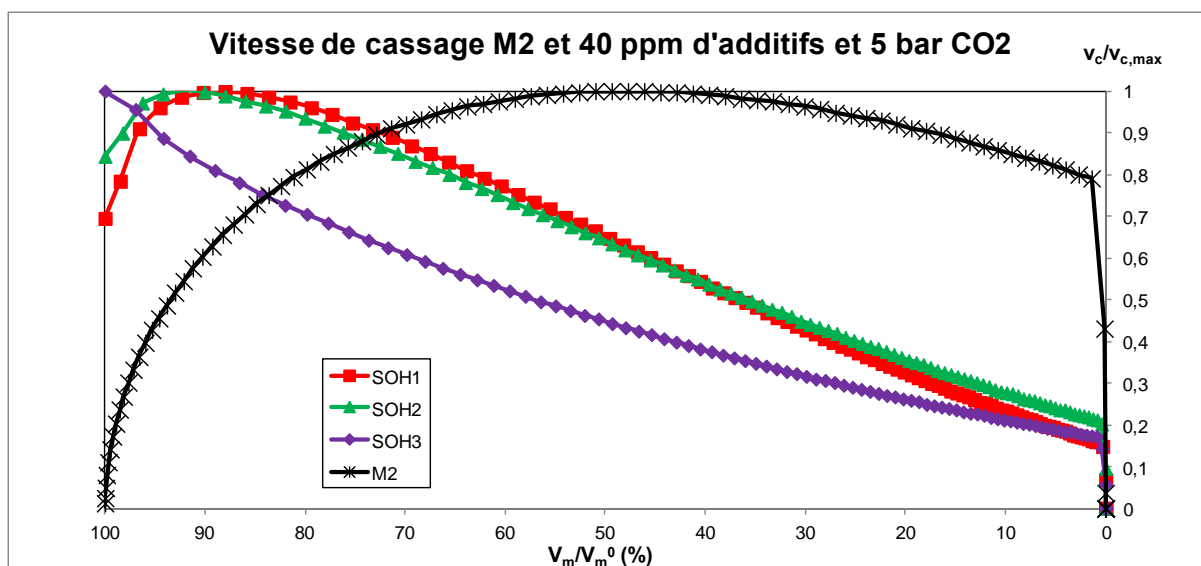


Figure V-44 Vitesses de cassage normalisées du pétrole M2 et 40 ppm des silicones SOH et 5 bar de CO<sub>2</sub>

On observe exactement le même type de comportement que pour les silicones PDMS, à savoir que plus la masse molaire est élevée, plus la vitesse initiale de cassage est grande, alors que la tendance est inversée après le maximum de vitesse. Notons que les vitesses relatives de cassage des silicones SOH1 et SOH2 sont très proches dans le cas des deux pétroles. Notons également que si on augmente la taille de la silicone, on déplace le maximum de vitesse vers les premières étapes de la vie de la mousse, comme avec les PDMS, et on observe que la SOH3 (de plus forte masse) a une vitesse maximum égale à la vitesse initiale (comme pour le S4 précédemment). On peut donc conclure que le mode d'action de ces additifs est très similaire à celui des PDMS.

### 3.2.3. Fluorosilicone FS1 versus PDMS

Cet additif a été utilisé dans les pétroles Z1 et M1. Si on observe la variation de la vitesse normalisée en fonction du volume de mousse normalisé (Figure V-45), on constate que le mode d'action est très spécifique du pétrole. Les vitesses les plus élevées sont observées avec le pétrole Z1, ce qui est logique puisque nous avons vu dans le chapitre précédent que FS1 était plus efficace sur Z1 que sur M1. Le Tableau V-14 rassemble les valeurs de vitesse de cassage caractéristiques pour les pétroles Z1 et M1 avec et sans additif.

Tableau V-14 Vitesses de cassage des pétroles Z1 et M1 avec 40 ppm de FS1. Entre parenthèses est indiquée la masse molaire de l'additif

	Pétrole Z1			Pétrole M1		
	$v_{c,0}$ (%/s)	$v_{c,max}$ (%/s)	$v_{c,f}$ (%/s)	$v_{c,0}$ (%/s)	$v_{c,max}$ (%/s)	$v_{c,f}$ (%/s)
Pétrole	-0,290	-0,799	-0,421	-0,006	-0,354	-0,177
FS1 (20000)	-0,796	-1,112	-0,785	-0,187	-0,675	-0,019

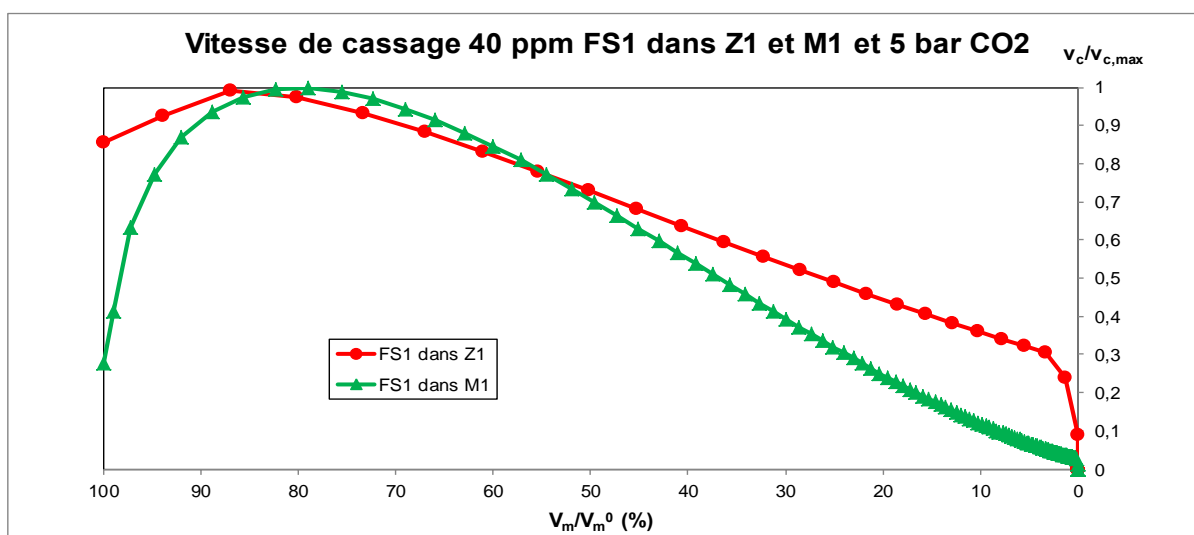


Figure V-45 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de FS1 dans les pétroles Z1 et M1 et 5 bar de  $CO_2$

Pour essayer de mieux analyser le comportement de la fluorosilicone FS1, nous avons comparé son action à celle de silicones PDMS classiques (S1 et S3) qui ont une efficacité similaire (Figure V-46).

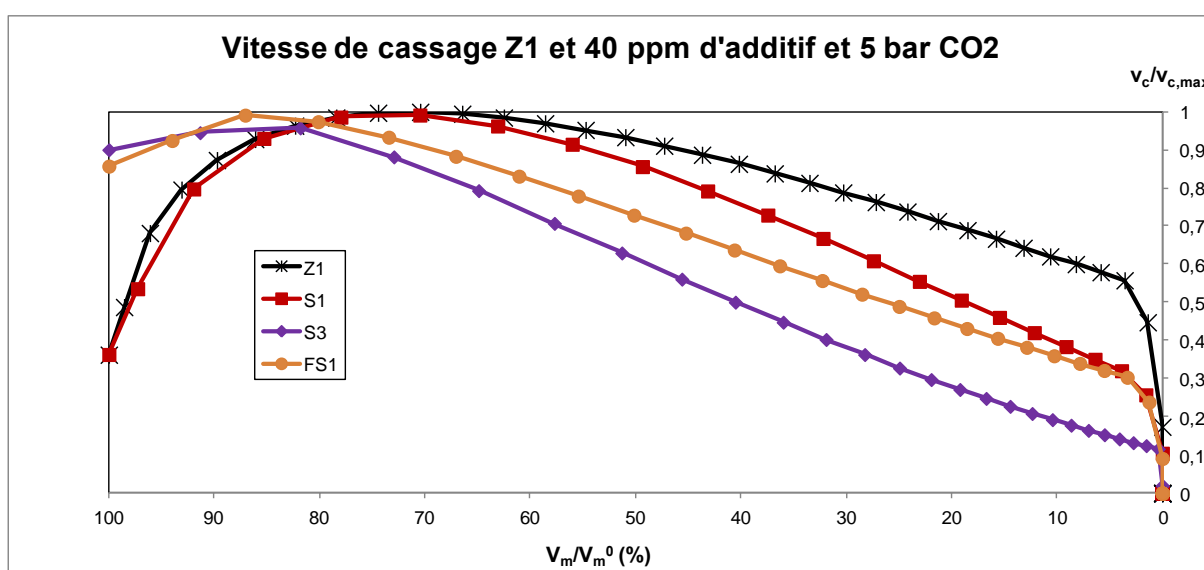


Figure V-46 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de FS1 dans le pétrole Z1 en comparaison des silicones PDMS S1 et S3 et 5 bar de  $CO_2$



On peut voir que dans le cas du pétrole Z1, la FS1 montre un comportement intermédiaire entre les silicones S1 et S3. En effet, au début du cassage, son comportement est plus proche de celui de la silicone S3 mais en fin de processus il se rapproche de celui de la silicone S1. Par contre, si on regarde l'évolution de la vitesse de cassage relative dans le cas du pétrole M1 (voir Figure V-47), on note que l'effet de la fluorosilicone se démarque fortement de celui des PDMS classiques : dans ce pétrole, la FS1 montre un comportement stabilisant de la mousse en fin de vie, comme le montrent les valeurs très faibles de vitesse relative.

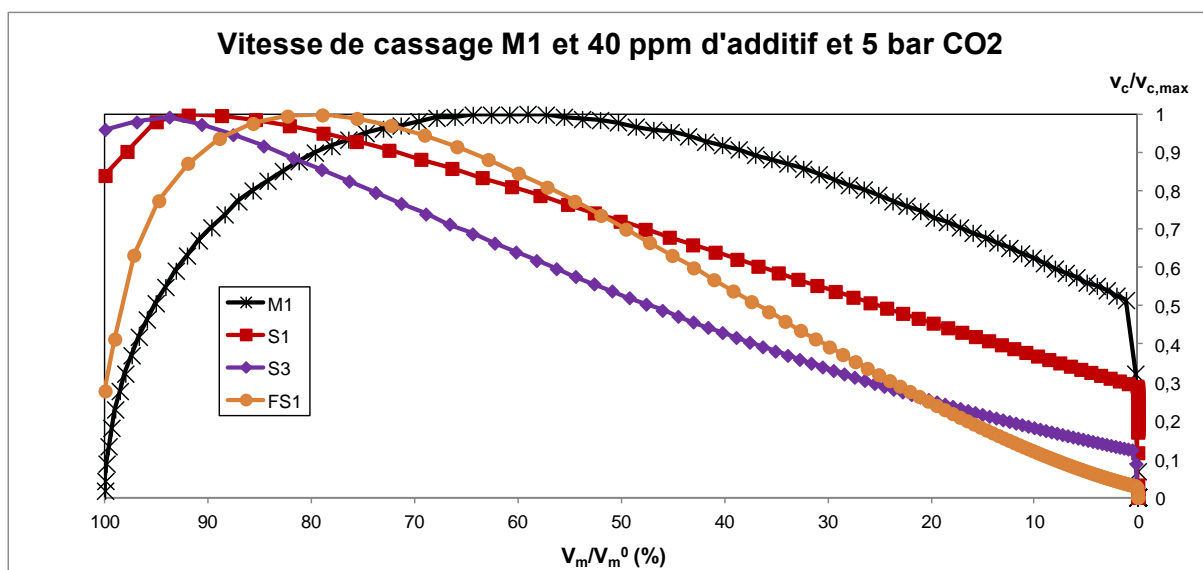


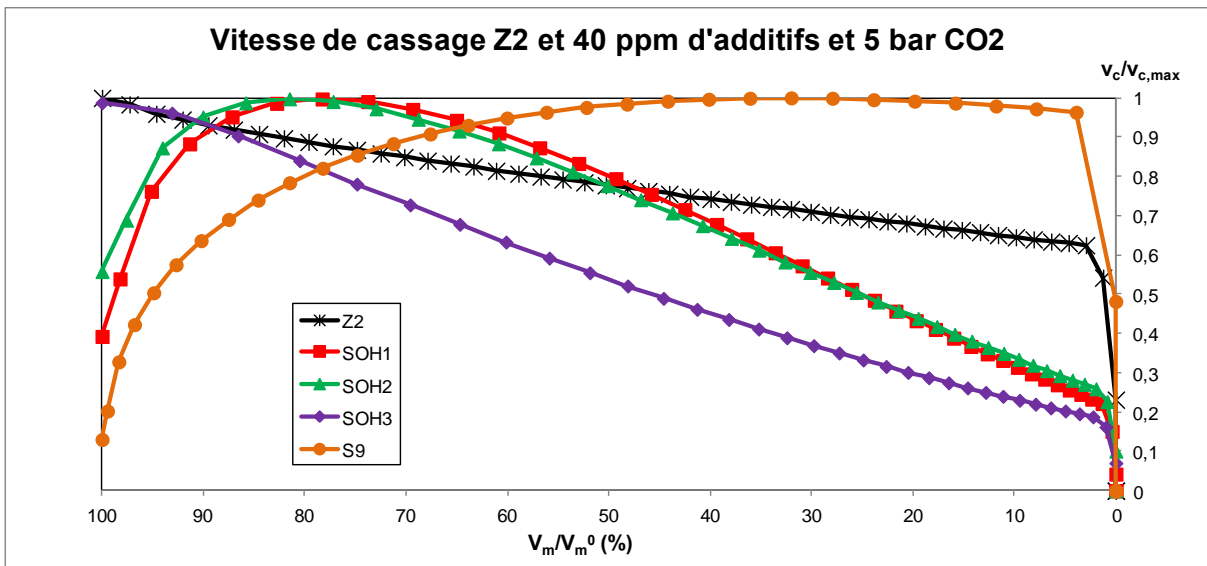
Figure V-47 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de FS1 dans le pétrole M1 en comparaison des silicones PDMS S1 et S3 et 5 bar de CO<sub>2</sub>

### 3.2.4. Silicone S9 (formulation PDMS)

La silicone S9 est un produit commercial utilisé sur champ comme antimousse et désémulsifiant. Elle a été testée dans les pétroles Z2 et M2. Pour essayer de comprendre son comportement, nous l'avons comparée à d'autres silicones utilisées dans le même pétrole, à savoir les silicones PDMS-OH dans le cas du pétrole Z2, et les silicones PDMS S2 et S5 dans le cas du pétrole M2. Les valeurs des vitesses caractéristiques sont résumées dans le Tableau V-15.

**Tableau V-15 Vitesses de cassage des pétroles Z2 et M2 avec 40 ppm de S9. Entre parenthèses est indiquée la masse molaire de l'additif**

Pétrole	Pétrole Z2			Pétrole M2		
	$v_{c,0}$ (%/s)	$v_{c,max}$ (%/s)	$v_{c,f}$ (%/s)	$v_{c,0}$ (%/s)	$v_{c,max}$ (%/s)	$v_{c,f}$ (%/s)
Pétrole	-0,544	-0,544	-0,335	-0,004	-0,325	-0,254
S2 (12500)	-	-	-	-0,208	-0,594	-0,155
S5	-	-	-	-0,104	-0,428	-0,160
S9 (16000)	-0,106	-0,814	-0,776	-0,020	-0,316	-0,176
SOH1 (14000)	-0,354	-0,901	-0,188	-0,304	-0,437	-0,067
SOH2 (50000)	-0,482	-0,864	-0,208	-0,350	-0,415	-0,086
SOH3 (135000)	-1,378	-1,395	-0,245	-0,610	-0,610	-0,102



**Figure V-48 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de S9 dans le pétrole Z2 en comparaison des silicones PDMS-OH et 5 bar de CO<sub>2</sub>**

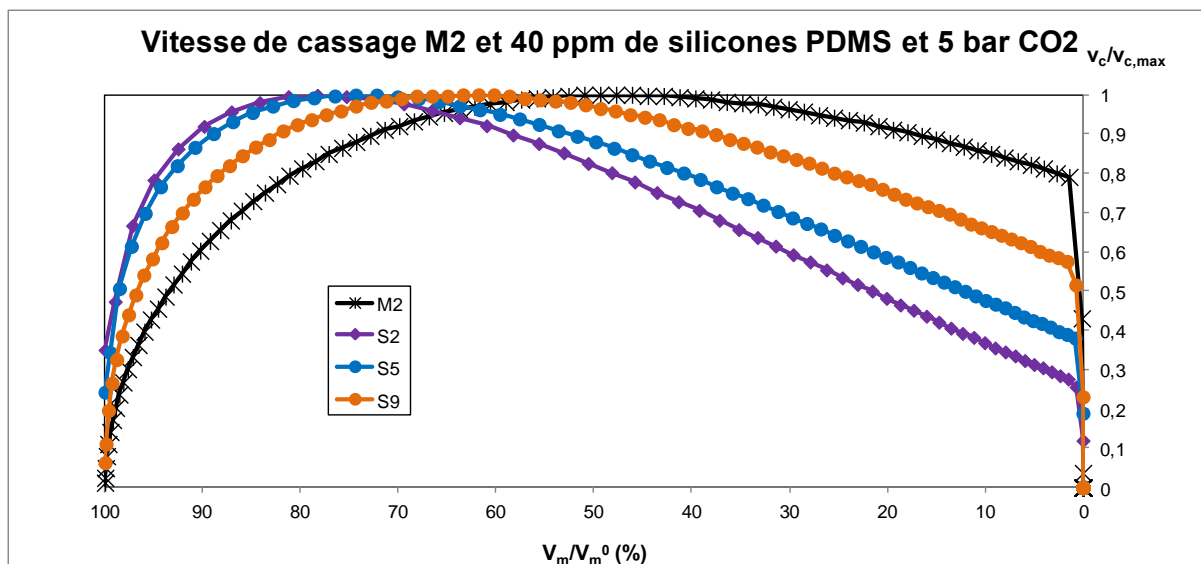


Figure V-49 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de S9 dans le pétrole M2 en comparaison des silicones PDMS S2 et S5 et 5 bar de CO<sub>2</sub>

La Figure V-48 présente la variation de la vitesse de cassage normalisée par rapport au volume de mousse normalisé. On voit clairement que dans le cas du pétrole Z2, cet additif permet de maintenir une vitesse de cassage maximum tout au long de la dernière partie du cassage. Cet additif est d'ailleurs plus performant sur Z2 que sur M2 (voir Tableaux IV-10 et IV-11). Il montre aussi un comportement identique dans le cas du pétrole M2 (il maintient la vitesse maximale plus longtemps que les autres additifs) mais son comportement est relativement similaire à ceux des silicones S2 et S5. En effet, si on représente la variation de la vitesse relative en fonction de la quantité de mousse relative (voir Figure V-50), on peut voir que cette silicone n'agit pas dès le début du cassage (ce qui occasionne une stabilisation initiale, voir Figure IV-25) mais elle réagit très vite dans la région II (région qui est prolongée par rapport aux silicones PDMS).

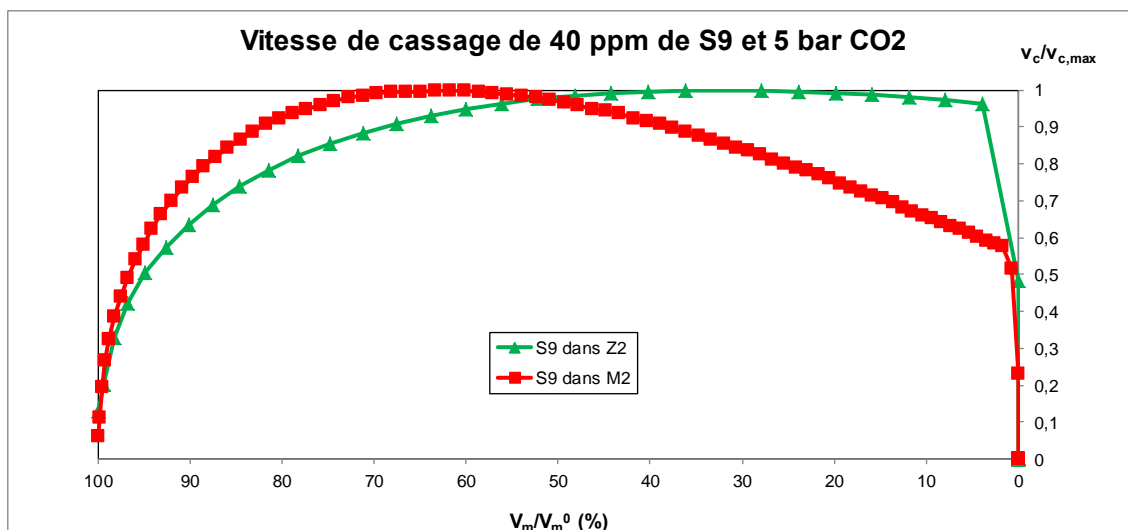


Figure V-50 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de S9 dans les pétroles Z2 et M2 et 5 bar de CO<sub>2</sub>

### 3.2.5. Silicone S2 dans le pétrole M2 et différents gaz

Pour terminer, nous avons étudié l'effet de la silicone S2 dans le pétrole M2 en utilisant le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> comme gaz de saturation. On a représenté sur la Figure V-51 la variation de la vitesse de cassage normalisée par rapport à la vitesse maximale de cassage en fonction du volume de mousse normalisé. Les vitesses caractéristiques sont données dans le Tableau V-16.

Tableau V-16 Vitesses de cassage du pétrole M2 avec 40 ppm de S2 et 5 bar de gaz

	$v_{c,0}$ (%/s)	$v_{c,max}$ (%/s)	$v_{c,f}$ (%/s)
CO <sub>2</sub>	-0,208	-0,594	-0,155
CH <sub>4</sub>	-0,060	-0,436	-0,055

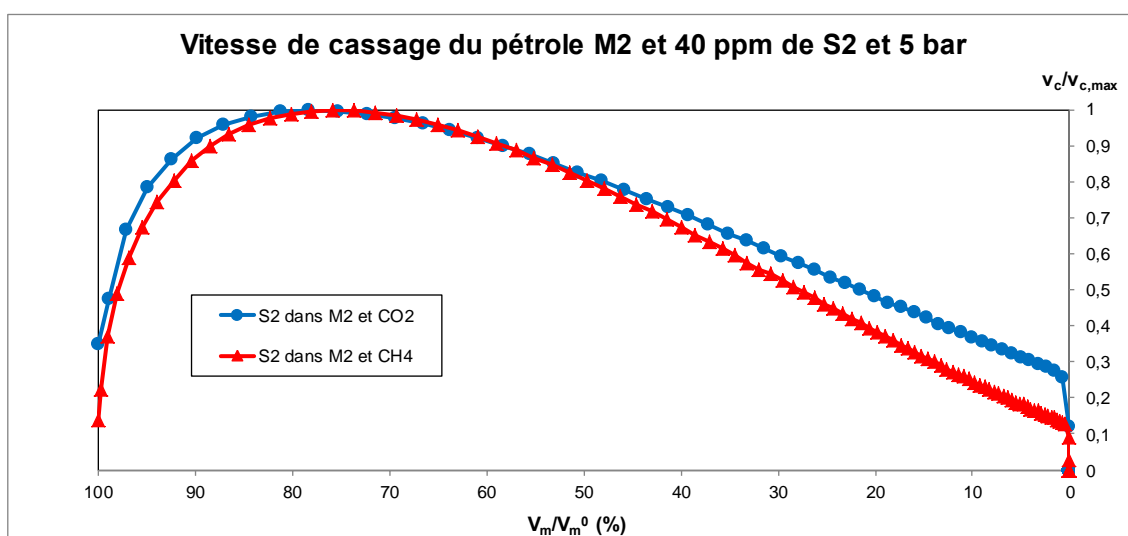


Figure V-51 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de S2 dans le pétrole M2 et 5 bar de gaz

On constate que l'additif semble agir selon le même mécanisme de cassage dans les deux cas. Par contre, on peut voir que la vitesse relative de cassage est légèrement plus faible dans le cas du CH<sub>4</sub> par rapport au CO<sub>2</sub>. Notons que l'additif S2 est plus efficace sur les mousses à base de CO<sub>2</sub>.

## 4. Modélisation mathématique du cassage des mousses

Dans cette section, nous allons étudier le modèle mathématique choisi pour l'étude du démoussage des pétroles : le modèle logistique. Dans une première partie nous rappellerons l'origine de ce modèle et la signification de chaque paramètre. Ensuite, nous montrerons l'influence de chaque paramètre sur l'allure de la courbe de démoussage. Enfin, nous tenterons d'identifier des corrélations entre les propriétés physicochimiques des fluides et les paramètres du modèle logistique déterminés après l'ajustement des données expérimentales.

### 4.1. Le modèle logistique

Le modèle logistique est un modèle à quatre paramètres qui est une modification de l'équation de Hill, proposée pour l'étude de la réaction enzymatique non michaelienne (Equation 5.2).

$$y = \frac{y_{\max} x^n}{K^n + x^n} \quad (5.2)$$

Où  $y$  est la vitesse de réaction,  $y_{\max}$  est la vitesse maximale de réaction,  $x$  est la concentration de substrat,  $K$  est la constante de dissociation et  $n$  est le coefficient de Hill.

Ces modèles sont des courbes mathématiques de type sigmoïdale. Ils sont largement utilisés dans différents domaines : modèles de population, croissance bactérienne, pharmacologie quantitative, modèles économiques de type probabilistes... Ce type de modèles est également utilisé pour décrire le processus d'adsorption (il faut noter que le modèle de Langmuir est un modèle de type Hill avec le paramètre  $n=1$ ). Selon Goutelle *et al.* [2008], l'équation de Hill présente des propriétés descriptives et déterministes (très utilisées en biosciences), des caractéristiques mécanistiques intéressantes dans le cadre d'équilibres physicochimiques complexes (comme dans le cas des réactions enzymatiques), et peut même être utilisée pour décrire les phénomènes probabilistes. La principale différence entre le modèle logistique (Equation 5.3) et le modèle de Hill (Equation 5.2) est l'ajout d'un paramètre supplémentaire pour corriger l'asymétrie du système par rapport à l'axe des abscisses.

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p} + A_2 = \frac{A_1 x_0^p + A_2 x^p}{x_0^p + x^p} \quad (5.3)$$

L'Equation 5.3 est donc une équation à quatre paramètres :  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $x_0$  et  $p$ . Les paramètres  $A_1$  et  $A_2$  sont les valeurs maximale et minimale de la courbe sigmoïde. Le paramètre  $x_0$  est la valeur de l'abscisse pour une valeur de l'ordonnée égale à la moitié de la courbe sigmoïdale ( $(A_1+A_2)/2$ ). Le paramètre  $p$  représente le caractère sigmoïdal de la courbe. Il faut noter que dans le cas de  $p=1$ , l'Equation 5.3 se transforme en une équation hyperbolique. La Figure V-52 montre graphiquement la signification de chaque paramètre du modèle.

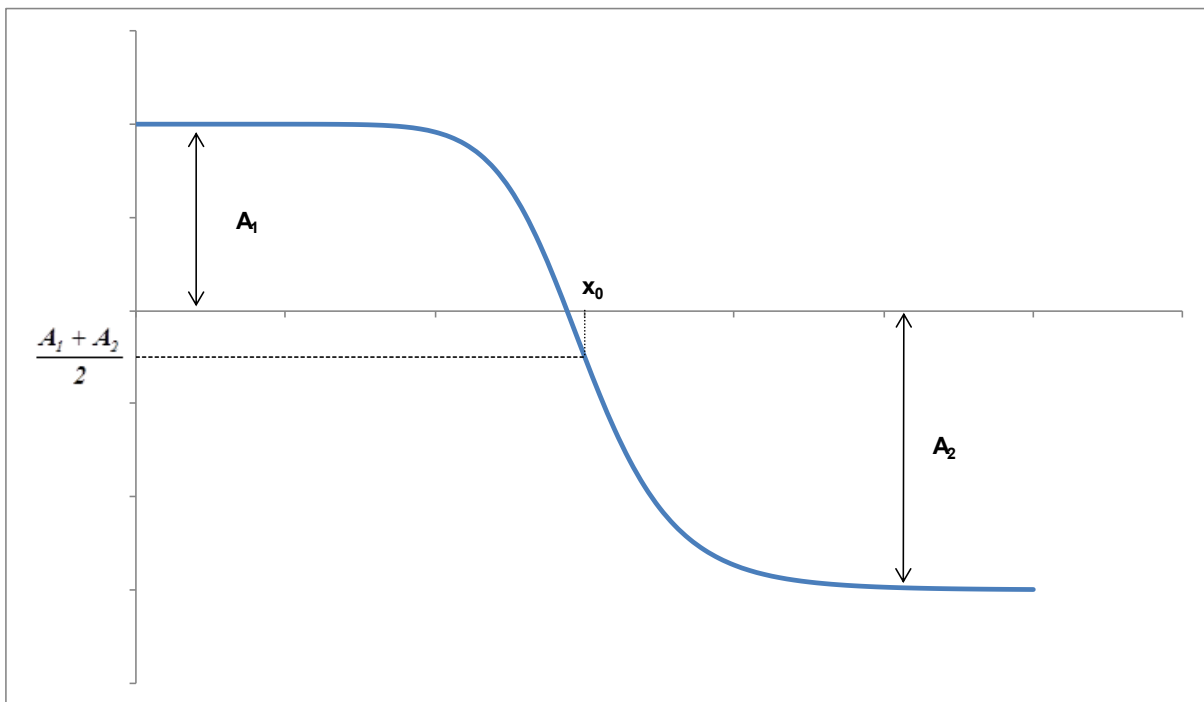


Figure V-52 Courbe typique obtenue avec le modèle logistique

Le Tableau V-17 rassemble les points caractéristiques de ce modèle :

Tableau V-17 Points caractéristiques de la courbe logistique

Point	x	y
Ordonnée à l'origine	0	$A_1$
Asymptote	$\infty$	$A_2$
Abscisse à l'origine	$x_0 \sqrt[p]{-\frac{A_1}{A_2}}$	0
Point d'inflexion de la courbe	$x_0 \sqrt[p]{\frac{p-1}{p+1}}$	$\frac{A_1 + A_2 \left(\frac{p-1}{p+1}\right)}{1 + \left(\frac{p-1}{p+1}\right)}$

## 4.2. Influence des paramètres du modèle sur la courbe logistique

Pour mieux comprendre l'influence de chaque paramètre sur le modèle, on a choisi un système de base (Tableau V-18) pour faire varier un paramètre à la fois. Notons que dans notre étude, nous avons contraint le paramètre  $A_1$  à 100%, puisqu'il correspond à la quantité de mousse au temps initial ( $t=0$ ).

Tableau V-18 Paramètres du modèle à étudier

$A_1$	$A_2$	$x_0$	$p$
100	-150	150	1,25

- **Influence de  $A_2$  sur le modèle**

La Figure V-53 montre l'influence du paramètre  $A_2$  sur la courbe sigmoïde. Sur cette figure on voit que, à même valeur de  $x_0$  et de  $p$ , plus  $A_2$  est petit (donc négatif), plus la courbure de la sigmoïde est prononcée.

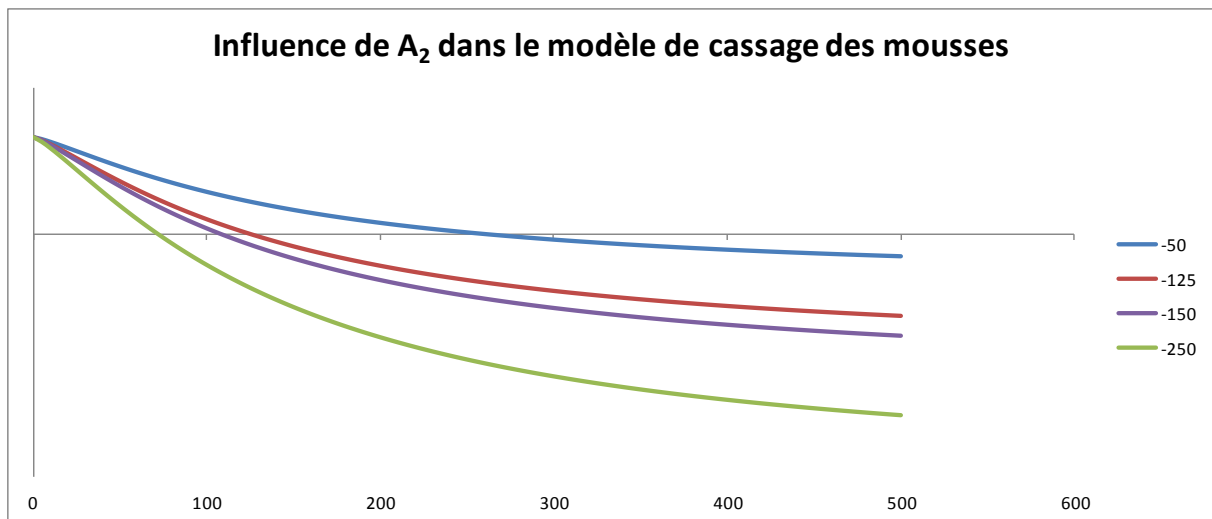


Figure V-53 Influence de  $A_2$  sur la courbe du modèle logistique.

- **Influence de  $x_0$  sur le modèle**

La Figure V-54 montre l'influence du paramètre  $x_0$  sur le modèle logistique. Plus ce paramètre est petit, plus la courbure de la sigmoïde est prononcée. De plus, si on se rapproche de la limite de  $x_0=0$ , on arrive à trouver une courbe de type seuil quand  $x$  tend vers l'infini.

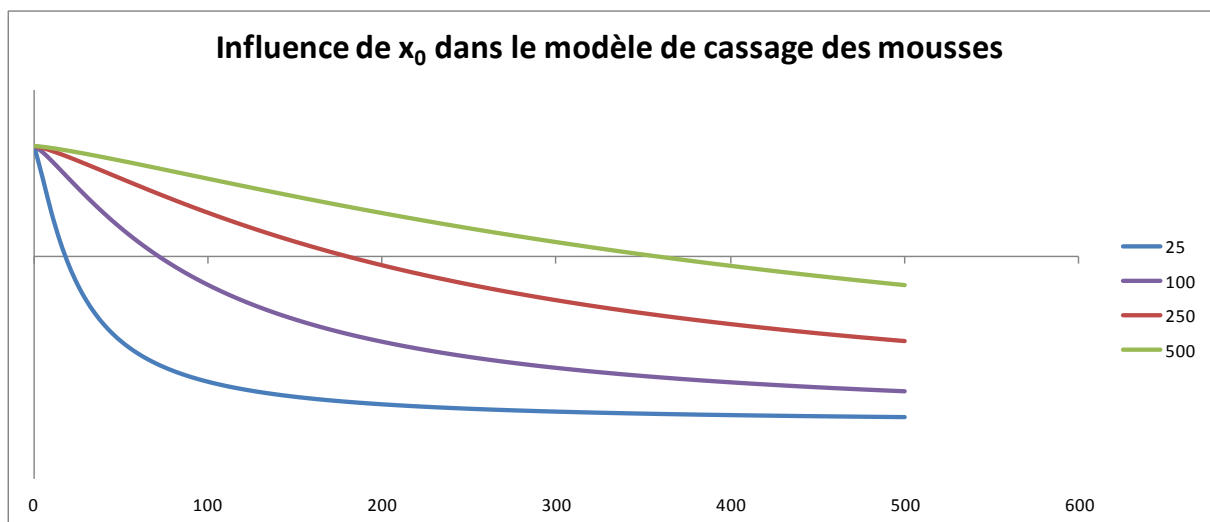


Figure V-54 Influence de  $x_0$  sur la courbe du modèle logistique

- **Influence de  $p$  sur le modèle**

La Figure V-55 montre que le paramètre  $p$  joue sur la forme sigmoïdale de la courbe. Plus ce paramètre est grand, plus la forme sigmoïdale est prononcée, avec l'apparition d'un seuil quand  $x$  tend vers 0 et quand  $x$  tend vers l'infini.



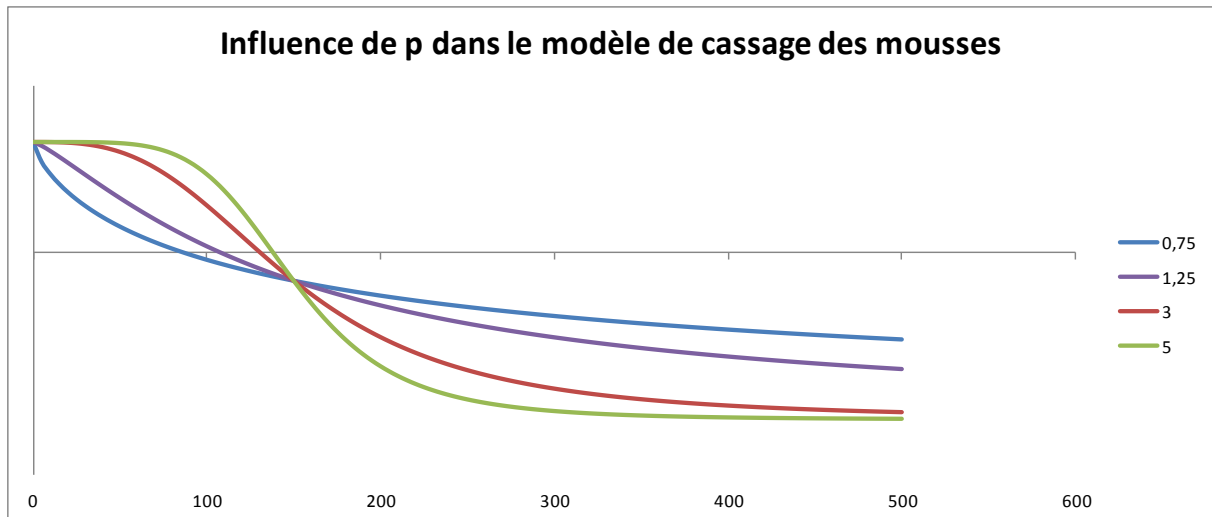


Figure V-55 Influence de  $p$  sur la courbe du modèle logistique

Par conséquent, on voit que ce modèle est parfaitement adapté pour rendre compte des différentes formes de courbes de cassage obtenues expérimentalement avec les différents pétroles, avec et sans additifs. Avec ce modèle, on peut notamment bien rendre compte de l'existence de paliers au début de la courbe (quand la vitesse de formation de la mousse est égale à la vitesse de cassage).

### 4.3. Analyse des paramètres du modèle de démoussage

Dans cette partie nous allons essayer d'identifier d'éventuelles corrélations entre les paramètres physicochimiques du fluide et les paramètres obtenus avec le modèle logistique lors de l'ajustement des données expérimentales.

- **Viscosité**

Nous avons vu que la viscosité du pétrole joue un rôle majeur dans la stabilité et le cassage des mousses. Les Figures V-56, V-57 et V-58 présentent la variation des paramètres  $A_2$ ,  $t_0$  (correspondant à  $x_0$  puisque dans notre cas l'abscisse correspond au temps  $t$ ) et  $p$  en fonction de la viscosité du fluide :

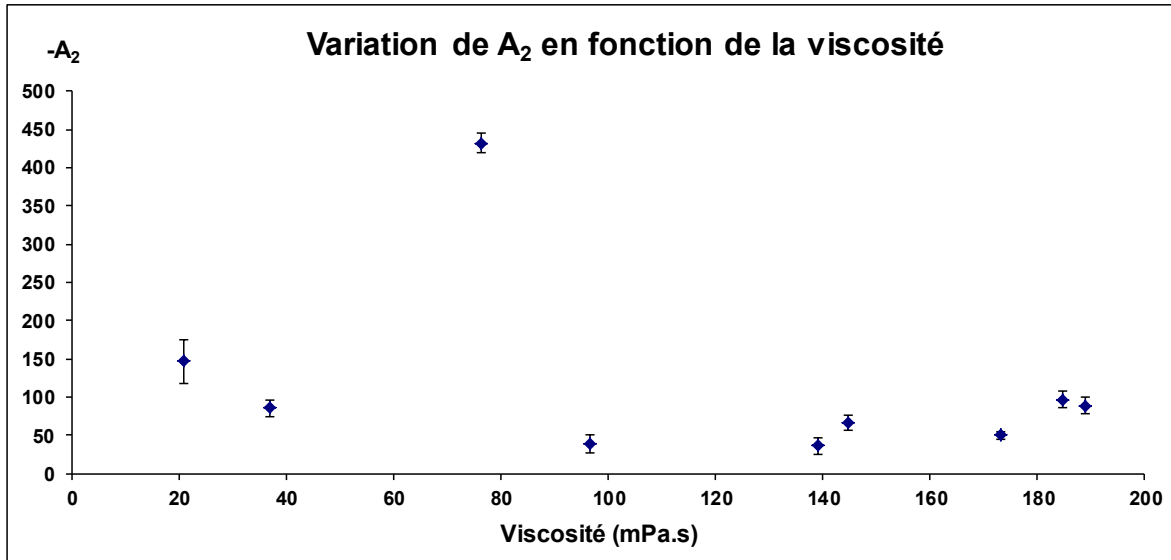


Figure V-56 Variation de  $A_2$  en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de  $CO_2$

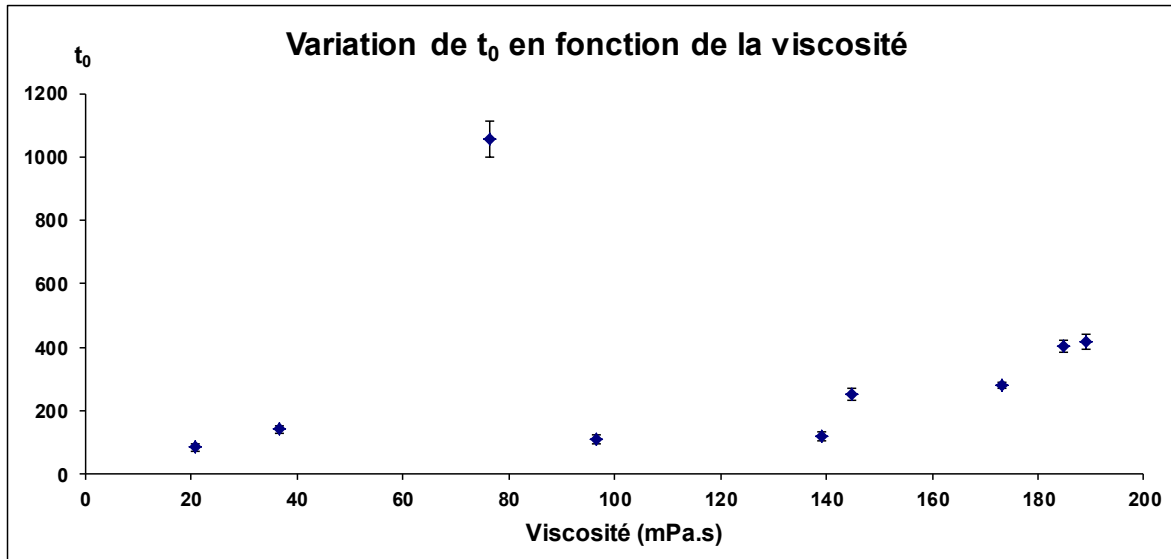
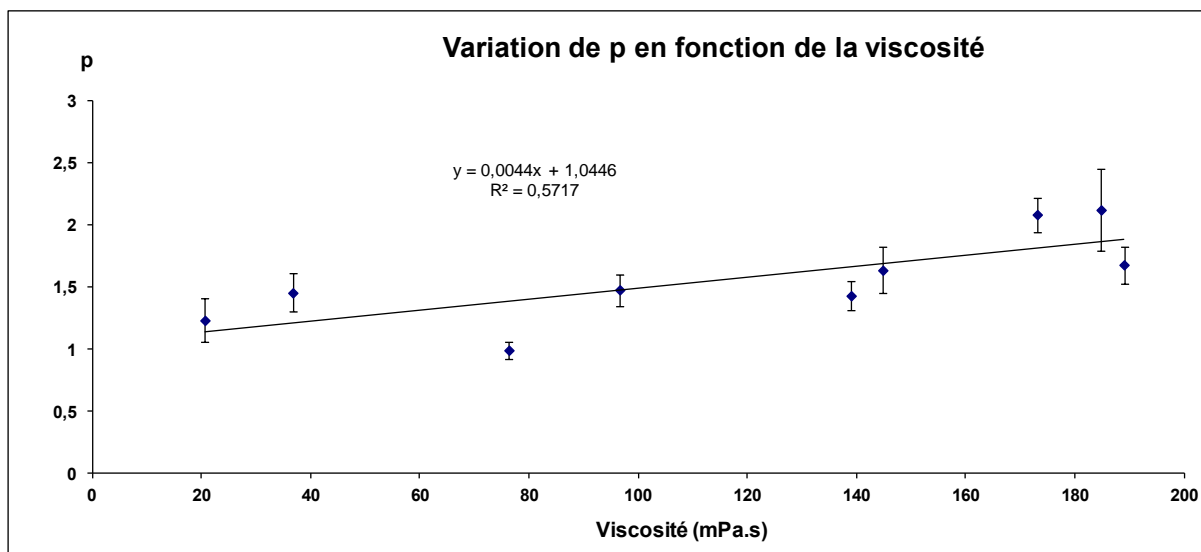


Figure V-57 Variation de  $t_0$  en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de  $CO_2$



**Figure V-58** Variation de p en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO<sub>2</sub>

Sur les Figures V-56 et V-57, on constate qu'il n'y a pas de corrélation évidente pour les paramètres  $A_2$  et  $t_0$  avec la viscosité. Notons notamment que le point correspondant aux paramètres du pétrole Z2 est totalement en dehors des autres points, avec  $t_0$  de l'ordre de 1000 et  $A_2$  de l'ordre de -450. En effet, ce pétrole est caractérisé par une courbe cinétique de cassage presque linéaire (voir Figure IV-4), et pour rendre compte de cette forme il faut que ces paramètres soient très élevés en valeur absolue. En revanche, si on regarde la Figure V-58, on peut observer une augmentation de tendance quasi linéaire du paramètre p avec la viscosité.

- **Masse volumique**

Si on fait l'analyse des paramètres du modèle en fonction de la masse volumique du fluide (Figures V-59, V-60 et V-61), on observe les mêmes tendances que précédemment. Aucune corrélation n'est trouvée pour  $A_2$  et  $t_0$ , et encore une fois le point correspondant à Z2 est en dehors des autres points. Cependant, le paramètre p semble être corrélé avec la masse volumique.

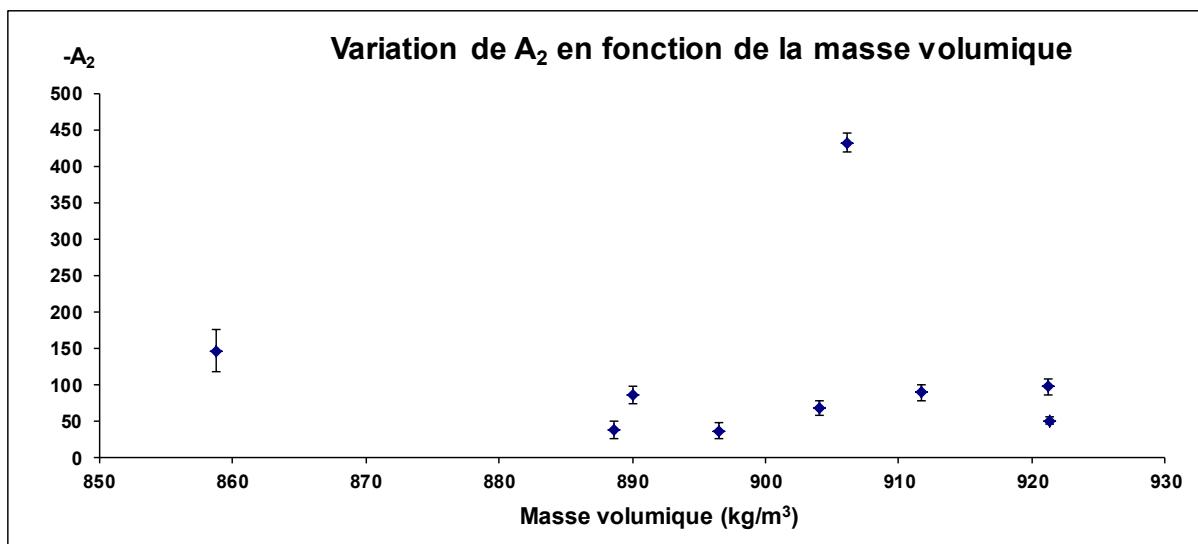


Figure V-59 Variation de  $A_2$  en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de  $CO_2$

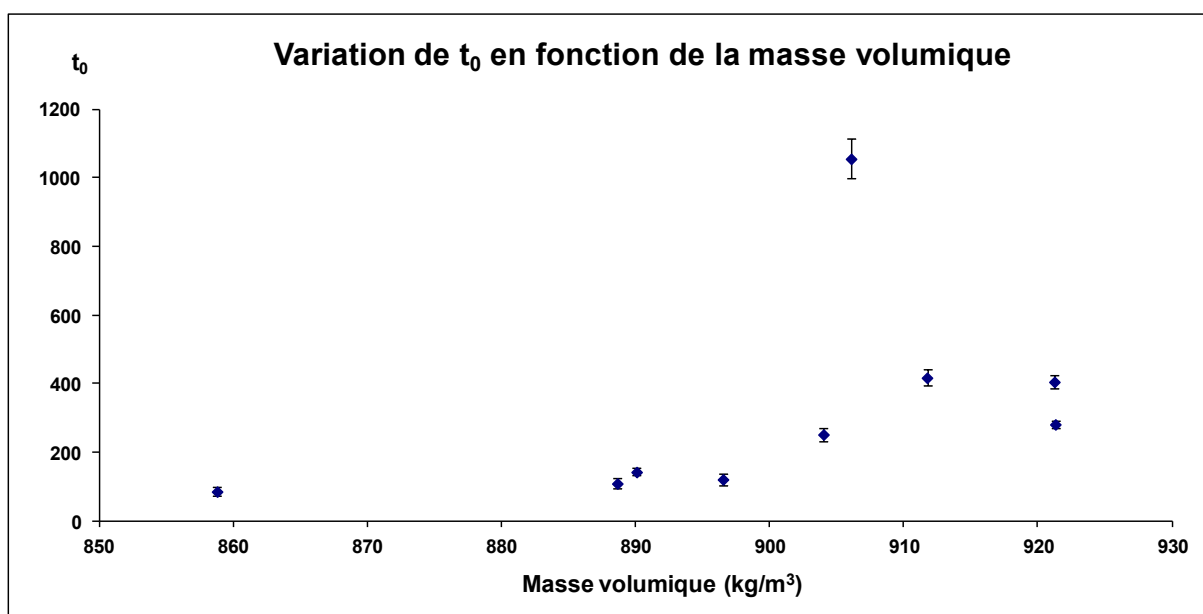


Figure V-60 Variation de  $t_0$  en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de  $CO_2$

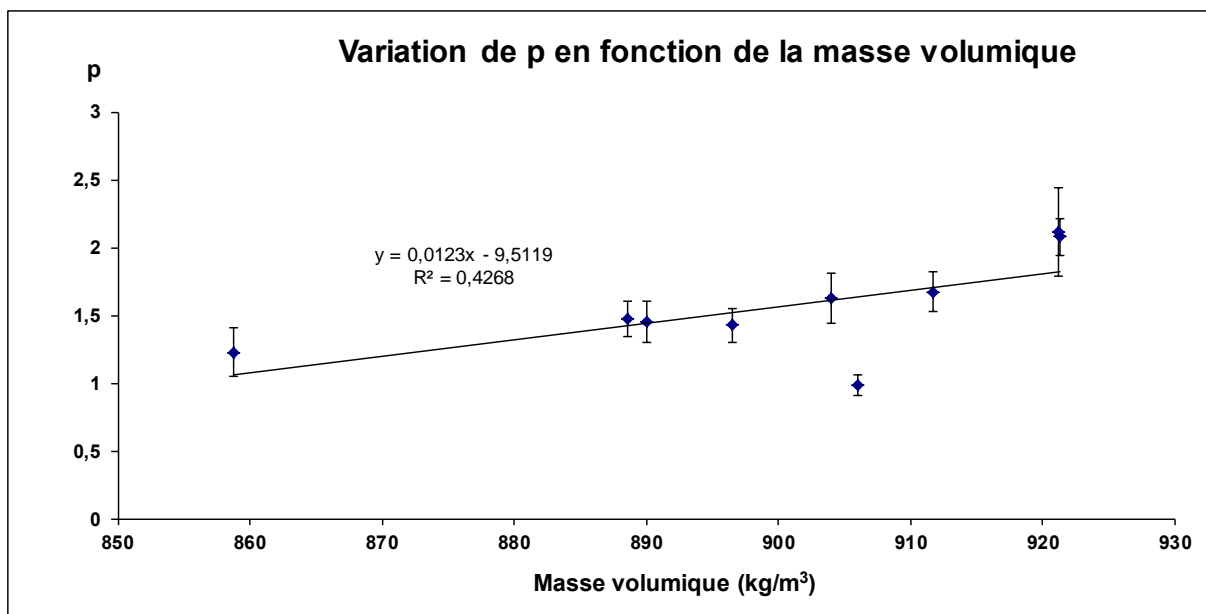


Figure V-61 Variation de p en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO<sub>2</sub>

- **Composition**

Enfin, si on fait l'analyse des paramètres en fonction de la composition du fluide, on voit que comme dans les cas précédents il n'est pas possible d'établir une corrélation entre les paramètres du modèle logistique et la composition des pétroles.

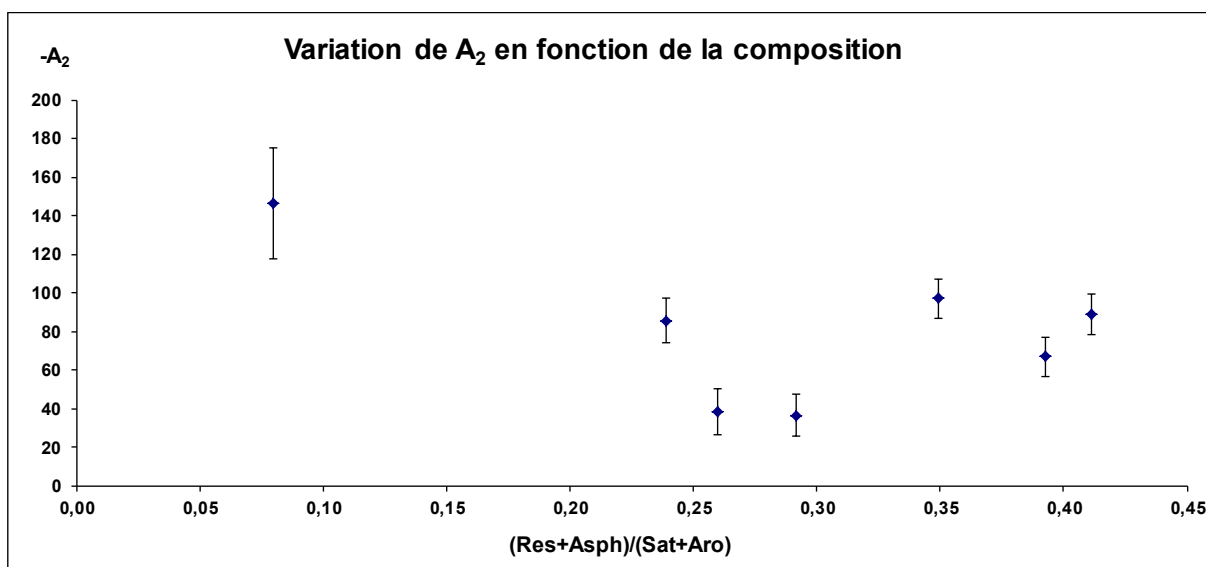


Figure V-62 Variation de A<sub>2</sub> en fonction de la composition des pétroles et 5 bar de CO<sub>2</sub>

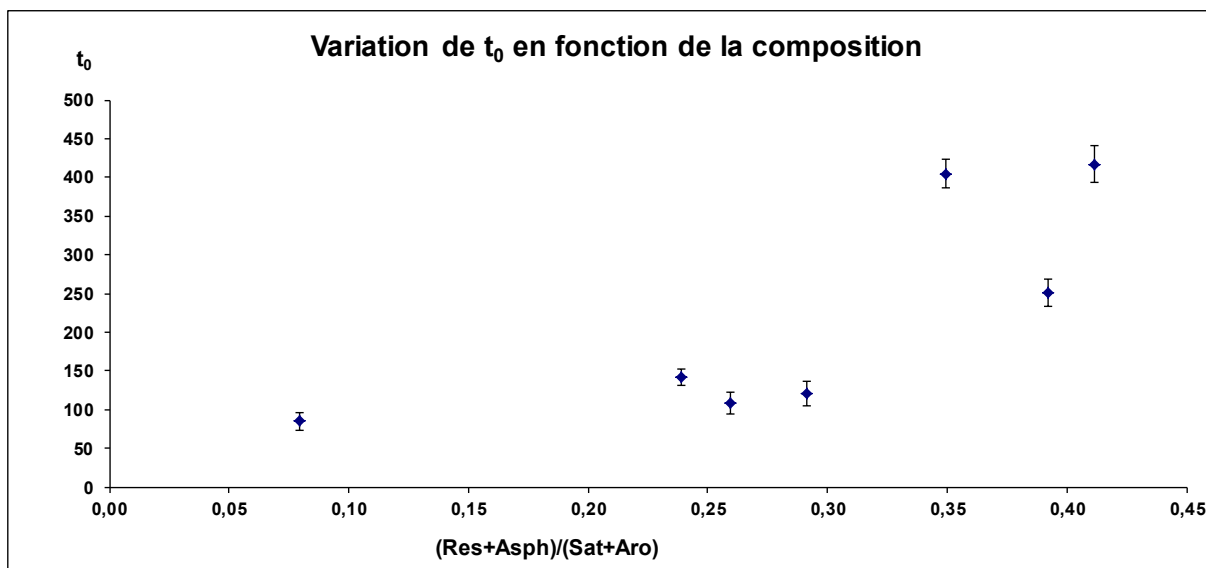


Figure V-63 Variation de  $t_0$  en fonction de la composition des pétroles et 5 bar de  $\text{CO}_2$

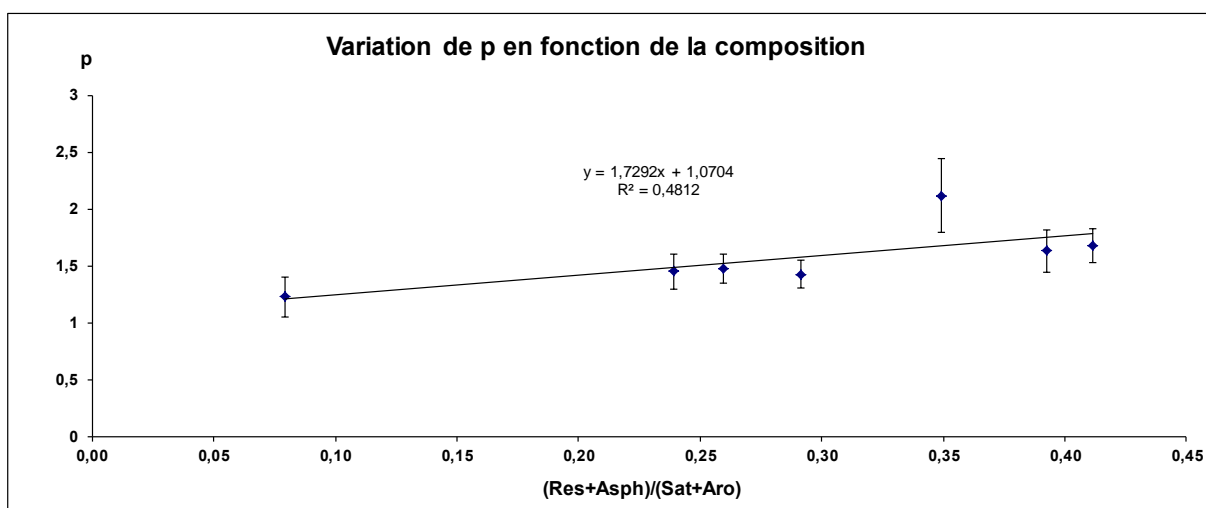


Figure V-64 Variation de  $p$  en fonction de la composition des pétroles et 5 bar de  $\text{CO}_2$

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté d'analyser plus en détail les résultats expérimentaux que nous avons obtenus concernant la moussabilité et le cassage des mousses de pétrole formées par dépressurisation.

La stabilité des mousses formées est fortement influencée à la fois par la viscosité du pétrole et par sa composition, notamment la concentration en résines et asphaltènes (composés du pétrole qui présentent des propriétés tensioactives). Notons qu'il n'est pas possible de découpler ces deux effets dans les essais expérimentaux sur les pétroles bruts réels, mais si on analyse le temps de vie des mousses par rapport au produit de la viscosité par le ratio des

asphaltènes plus résines par rapport aux saturés plus aromatiques, on trouve une corrélation linéaire.

La moussabilité des pétroles est également dépendante de la composition et de la viscosité. En effet, plus le pétrole est visqueux et contient de composés lourds et tensioactifs, plus le système présente des propriétés moussantes lors de la dépressurisation. Dans ce cas également, on a pu mettre en évidence une corrélation quasi linéaire entre l'indice de moussabilité et le produit de la viscosité par le ratio exprimant la concentration en composés tensioactifs dans le pétrole. Notons que toutes les huiles étudiées ont montré des propriétés moussantes, contrairement à ce qui a été observé par Fraga *et al.* [2011], qui ont reporté que les huiles très visqueuses ne formaient pas des mousses. Cependant, il faut mentionner que nous avons utilisé des pétroles moins visqueux que ceux testés par Fraga.

Le type de gaz et la pression de saturation sont aussi des paramètres importants dans la stabilité des mousses de pétrole. Plus la pression de saturation augmente, plus la quantité de gaz dissous dans le pétrole augmente et plus le temps de vie est élevé. En revanche, l'effet sur la moussabilité est plus difficile à interpréter, de par la nature complexe du pétrole. C'est notamment le cas du pétrole M2 en présence de CO<sub>2</sub> (gaz acide), pour lequel on soupçonne des interactions entre le gaz et les composés basiques contenus dans le pétrole.

Dans les systèmes aqueux, il est reconnu que les propriétés interfaciales (tension de surface et module viscoélastique) sont particulièrement importantes pour la compréhension de la stabilité et de la moussabilité. Dans le cas de cette étude sur les pétroles, il n'a pas été possible d'établir une relation directe entre les propriétés de surface et la stabilité ou la moussabilité des pétroles. Les valeurs de tension superficielle typiques de ces systèmes sont très faibles par rapport à celle de l'eau, et sont toutes du même ordre de grandeur (les pétroles montrent des valeurs de tension de surface entre 25 et 30 mN/m). La tension de surface n'apparaît pas comme un paramètre clé pour la compréhension de ces systèmes. En ce qui concerne les propriétés rhéologiques de surface, nous avons été confrontés à de grandes difficultés expérimentales lorsque nous avons tenté de mesurer les modules viscoélastiques par la méthode de la goutte oscillante, notamment à cause de la forte viscosité des fluides. Dans le seul cas où nous sommes parvenus à réaliser une mesure avec le pétrole Z1, nous avons trouvé des modules viscoélastiques très faibles (entre 0,5 et 3 mN/m), en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour les pétroles et l'air.

Nous avons analysé plus précisément les courbes de cassage des mousses de pétrole formées par dépressurisation et nous avons pu distinguer trois régions différentes. La première région, qui n'est pas observable dans tous les cas, correspond aux premiers instants de la mousse où la vitesse de formation des bulles est égale à la vitesse de destruction (existence d'un palier). La deuxième région correspond à la première étape du cassage de la mousse où la vitesse de cassage augmente jusqu'à un point de vitesse maximale (point d'inflexion de la courbe). Enfin, la dernière région (après le point d'inflexion) est caractérisée par un ralentissement de la vitesse jusqu'au cassage total de la mousse. Ces trois régions peuvent être étudiées en définissant des vitesses caractéristiques initiale, maximale et finale (obtenues en dérivant la courbe de démoussage) au point initial, la vitesse maximale et la vitesse final de cassage. Ces vitesses, comme il est logique, sont influencées par la viscosité, la masse volumique et par la composition de la même façon que la moussabilité et la stabilité des mousses et peuvent être utilisées pour comparer le comportement des pétroles et les actions des additifs.

En ce qui concerne les additifs chimiques, nous avons tout d'abord vérifié si les mécanismes d'action pouvaient être interprétés en termes de coefficient d'entrée, d'étalement et de pontage comme dans les systèmes aqueux. Nous avons mis en évidence qu'un des additifs efficaces était caractérisé par un coefficient d'étalement presque nul, ce qui suggère que les mécanismes définis pour les systèmes aqueux ne sont pas forcément identiques à ceux impliqués dans la destruction des mousses de pétrole formées par dépressurisation. Notons qu'il n'est pas évident de comparer le comportement des différents additifs lorsqu'ils appartiennent à des familles différentes. Cependant, en étudiant l'évolution de la vitesse de cassage normalisée par rapport à la vitesse maximale en fonction du volume de mousse normalisé, nous avons pu comparer différents modes d'actions. Nous avons vu que les silicones des familles PDMS et PDMS-OH semblaient agir de la même manière : on observe que plus la masse molaire de l'additif est faible, plus la vitesse initiale est faible, mais la tendance s'inverse après le maximum de vitesse. Nous avons pu mettre en évidence que le mode d'action de la fluorosilicone FS1 est très spécifique du pétrole testé. Enfin nous avons vu que la formulation silicone S9 a un comportement très différent des autres additifs car elle n'agit pas en début de vie de la mousse mais, par contre, elle maintient la vitesse maximale de cassage pratiquement jusqu'à la fin du processus de destruction.

Dans une dernière partie, nous avons étudié les paramètres du modèle mathématique utilisé pour ajuster nos données expérimentales. Notons que nous n'avons pas pu établir de



corrélation entre les caractéristiques physicochimiques et de composition des pétroles et les paramètres du modèle logistique. Seul le paramètre  $p$  semble montrer une tendance d'évolution linéaire avec la viscosité. Donc, le modèle reste un modèle d'ajustement empirique.