

1. Test de moussage par dépressurisation

Comme nous l'avons vu, l'étude des mousses pétrolières représente des défis importants : une composition complexe et évolutive, des conditions de température et surtout de pression difficiles, et des modes de formation particuliers. Les produits sont souvent opaques et visqueux, ce qui fait que l'utilisation de tests classiques, souvent développés à l'origine pour les mousses aqueuses, basés sur l'agitation ou le mélange de gaz dans le liquide, n'est pas adaptée. Difficulté supplémentaire, ces tests ne sont pas du tout représentatifs des conditions industrielles. Le développement de solutions de remédiation ou prévention, et plus encore la compréhension des mécanismes physicochimiques contrôlant ces systèmes, souffrent donc de l'absence de méthodologie expérimentale validée. Le premier objectif de ce travail de thèse a donc été de développer au laboratoire une expérimentation et une méthodologie d'analyse, permettant d'étudier le moussage de bruts pétroliers dans des conditions représentatives des conditions réelles. De nombreux essais et hypothèses ont été testés avant d'aboutir au système expérimental final qui est présenté ici.

Le développement expérimental, que l'on nommera « test de moussage » dans la suite du texte a été conçu pour reproduire les conditions que l'on trouve couramment dans l'industrie pétrolière, c'est-à-dire la formation de mousse de pétrole par dépressurisation, notamment au niveau des séparateurs gaz/liquide, pendant l'étape de stabilisation du brut. Pour cela, nous avons réfléchi à un système permettant de saturer le pétrole avec un gaz, puis de le dépressuriser dans des conditions contrôlées pour générer des mousses de façon la plus reproductible possible, tout en travaillant en sécurité, sur un volume de fluide raisonnable dont on puisse ensuite visualiser facilement le comportement.

L'objectif de ce dispositif est donc la création d'une mousse par dépressurisation et l'étude de son évolution dans le temps. L'ensemble du dispositif finalisé est présenté sur les Figures III-1, III-2, III-3 et III-4. Les schémas des cellules de vieillissement et du serpentin sont montrés dans l'ANNEXE 3.

Le système est constitué par une cellule de vieillissement (Figure III-1) en acier inoxydable de 400 ml, capable de résister à des pressions jusqu'à 175 bar et des températures jusqu'à 260°C.

C'est dans cette cellule que l'on prépare le fluide pétrolier qui est saturé avec un gaz à pression donnée.

- Préparation des fluides :

On purge l'air dans la cellule avec le gaz de saturation. Ensuite, on introduit 100 ml de pétrole à l'aide d'une éprouvette graduée et on ferme la cellule de vieillissement. On injecte le gaz de saturation à la pression désirée et on laisse la cellule trois minutes pour bien vérifier que la pression ne change pas. Ensuite, on ferme la vanne quart de tour, on dépressurise la ligne de gaz et on vérifie l'étanchéité de la cellule après avoir mis un bouchon au niveau de la vanne. Pour faciliter la saturation, on utilise une table d'agitation horizontale à une vitesse de 200 allers-retours par minute.

- Formation de la mousse :

La cellule est connectée à un serpentin de 1/8" constitué de 20 spirales ($\phi_{\text{int. spiral}} = 2,3$ cm et $\phi_{\text{ext. spiral}} = 2,8$ cm) (Figure III-2). La connexion entre la cellule et le serpentin se fait via une vanne quart de tour, qui permet l'ouverture instantanée et la sortie immédiate du pétrole saturé, et une vanne pointeau qui a toujours la même ouverture. Cette dernière vanne va créer la perte de charge nécessaire pour que tous les tests soient reproductibles. Le rôle du serpentin est de stabiliser l'écoulement du fluide jusqu'à la sortie du système. A la sortie du serpentin, la mousse tombe dans une éprouvette en verre de 250 ml, à une distance d'au moins un demi-centimètre au-dessus de l'éprouvette. Pour éviter les projections de pétrole, un cylindre en aluminium rigide est placé autour la sortie du serpentin et de l'éprouvette (Figure III-4). Quand le volume de mousse parvient au niveau désiré (50 ml dans nos essais), il est nécessaire d'ajouter un obstacle entre la sortie et l'éprouvette : on a choisi d'utiliser un verre de montre. Grâce à ce verre de montre, on évite que les gouttes de pétrole qui peuvent continuer de couler depuis le serpentin ne tombent sur la mousse formée dans l'éprouvette et ne la cassent.

- Mesure sur la mousse formée :

La mesure de l'évolution de la mousse se fait optiquement avec un appareil photo de haute définition (on a utilisé deux appareils : Olympus SP-59OUZ 12 Mégapixels et Panasonic DMC-FZ62 16 Mégapixels) qui enregistre le changement des hauteurs des interfaces air/mousse et mousse/liquide dans l'éprouvette en fonction du temps (Figure III-5). Le temps est contrôlé à l'aide d'un chronomètre. Pour assurer la bonne visualisation des interfaces, la mousse est éclairée avec une fibre optique ou un projecteur de haute puissance. Tous les essais sont faits à la température du laboratoire ($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$).

Le mode opératoire d'un essai type est le suivant :

On procède d'abord à la saturation du pétrole avec le gaz. Pour cela, on injecte 100 ml de pétrole dans la cellule et on la ferme hermétiquement. On introduit ensuite le gaz jusqu'à la pression voulue. On place la cellule sur la table d'agitation horizontale pour permettre au gaz de se solubiliser rapidement (70 min à 200 aller-retours par minute dans nos essais). On place ensuite la cellule contenant le pétrole saturé sur le support métallique du montage (Figure III-1). Ensuite, on connecte le serpentin à la cellule et on place une éprouvette en dessous du serpentin. On allume la source de lumière et on place l'appareil devant l'éprouvette. Pour commencer l'expérience, on démarre l'enregistrement vidéo, et on enclenche le chronomètre tout en ouvrant la vanne quart de tour. Une fois que la mousse est arrivée au niveau désiré (50 ml dans l'éprouvette), on ferme la vanne quart de tour et on bloque l'éprouvette avec le verre de montre pour stopper les gouttes résiduelles. On poursuit l'enregistrement pendant que la mousse se casse et on arrête l'enregistrement quand seul le liquide persiste dans l'éprouvette.

- Traitement des données :

Pour traiter les données, on utilise le logiciel "iSpeed 2 Viewer". Ce logiciel nous permet d'analyser les vidéos image par image. Les paramètres utilisés sont le volume total de fluide dans l'éprouvette V_i , ainsi que le volume de liquide V_l comme indiqué sur la Figure III-5. Pour l'analyse de l'évolution des interfaces air/mousse et mousse/liquide il faut d'abord calibrer l'image en utilisant les marques de graduation de l'éprouvette comme référence (un volume de 10 ml entre deux marques correspond à 1 cm de hauteur). Ensuite, on définit le point de base ($y_{\text{point zéro}}$). On commence l'analyse au temps de fermeture de la vanne quart de tour et on enregistre les marques correspondant aux interfaces air/mousse et mousse/liquide (nommées V_i et V_l respectivement sur la Figure III-5). On continue avec l'enregistrement sur différentes images de la vidéo (en fonction de la longueur du test, toutes les 5, 10 ou 20 secondes). A la fin de l'enregistrement vidéo, on exporte les données dans un classeur Excel et on calcule le temps (on situe le temps $t=0$ à la fermeture de la vanne quart de tour) ainsi que les hauteurs (ou volumes) des interfaces. Le détail du mode opératoire des essais est donné en ANNEXE 4 et la nomenclature en ANNEXE 1.

Le volume de la mousse V_m est calculé comme la différence entre le volume total, V_i , et le volume de liquide libre V_l :

$$V_m = V_i - V_l \quad (3.1)$$

L'incertitude sur la mesure des volumes est donnée par deux incertitudes différentes. La première correspond à l'incertitude liée au système d'enregistrement (on essaie de la minimiser en utilisant des vidéos de haute définition : le premier appareil a une définition de

640x480 pixels en mode vidéo alors que le deuxième appareil a une définition de 1920x1080 pixels) et au logiciel de traitement (dont l'incertitude est de quelques pixels). Mais la plus grande incertitude est due à l'identification des interfaces. Cette incertitude est liée à l'opérateur qui va interpréter les images dans le logiciel. Pour utiliser un critère objectif, l'incertitude utilisée pour l'erreur sur la mesure sera l'incertitude correspondant à la lecture du volume de l'éprouvette, c'est-à-dire, la différence entre les marques de graduation de volume (2 ml pour les éprouvettes de 250ml utilisées dans nos tests).

Dans le cas où l'on souhaite tester l'effet d'un additif, il est nécessaire de préparer l'échantillon par avance. Pour cela, on dilue l'additif dans un solvant adapté et, avec une seringue de précision (Hamilton 1750 LTN 500 μ l), on ajoute la quantité désirée dans le pétrole. Pour homogénéiser la solution, on agite le mélange sur une table d'agitation horizontale à vitesse maximale pendant 60 minutes.

- Nettoyage :

Il faut noter que le nettoyage du système est de première importance pour éviter une contamination lors des tests, surtout si l'on travaille avec des agents antimousses ou démoussants. La procédure complète de nettoyage est donnée en ANNEXE 5.

Pour le nettoyage de la cellule de vieillissement, on récupère le pétrole pressurisé qui reste dans la cellule à l'aide d'un béccher ou d'un flacon en faisant attention au moment de la sortie du gaz. Il faut prendre soin de dépressuriser la cellule sous hotte ou sorbonne en recouvrant la sortie avec du papier ouate pour éviter les projections. Une fois que la cellule est décomprimée, on l'ouvre et on essaie d'éliminer la plus grande quantité de pétrole à l'aide de papier ouate. On utilise ensuite du dichlorométhane pour bien nettoyer la cellule en faisant spécialement attention à la sortie de cellule et aux vannes.

Pour le nettoyage du serpentin, on vide le pétrole qui reste après le dernier essai à l'aide de l'air comprimé sous hotte. Ensuite, on nettoie avec du dichlorométhane en le faisant rentrer par la vanne de régulation.

Le nettoyage des éprouvettes est également important. On utilise également du dichlorométhane.

Dans le cas où l'on travaille avec des solutions aqueuses, la procédure est identique sauf que l'on substitue le dichlorométhane par de l'eau distillée et on effectue un dernier rinçage avec de l'acétone.

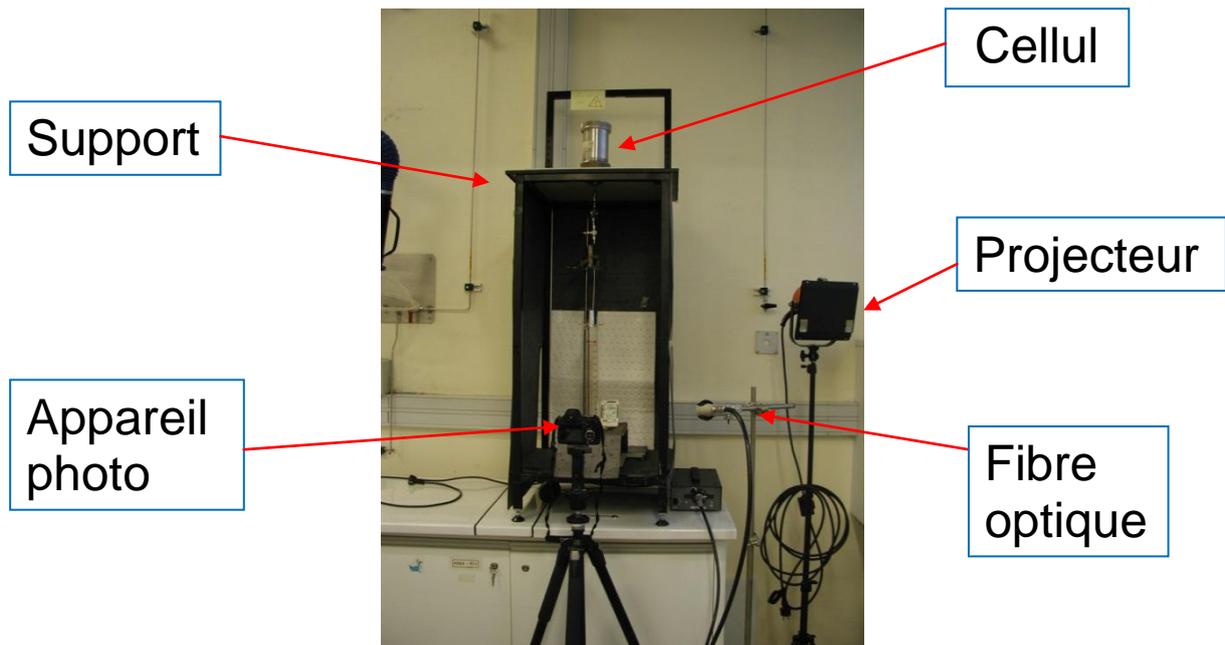


Figure III-1 Test de moussage par dépressurisation (vue d'ensemble)

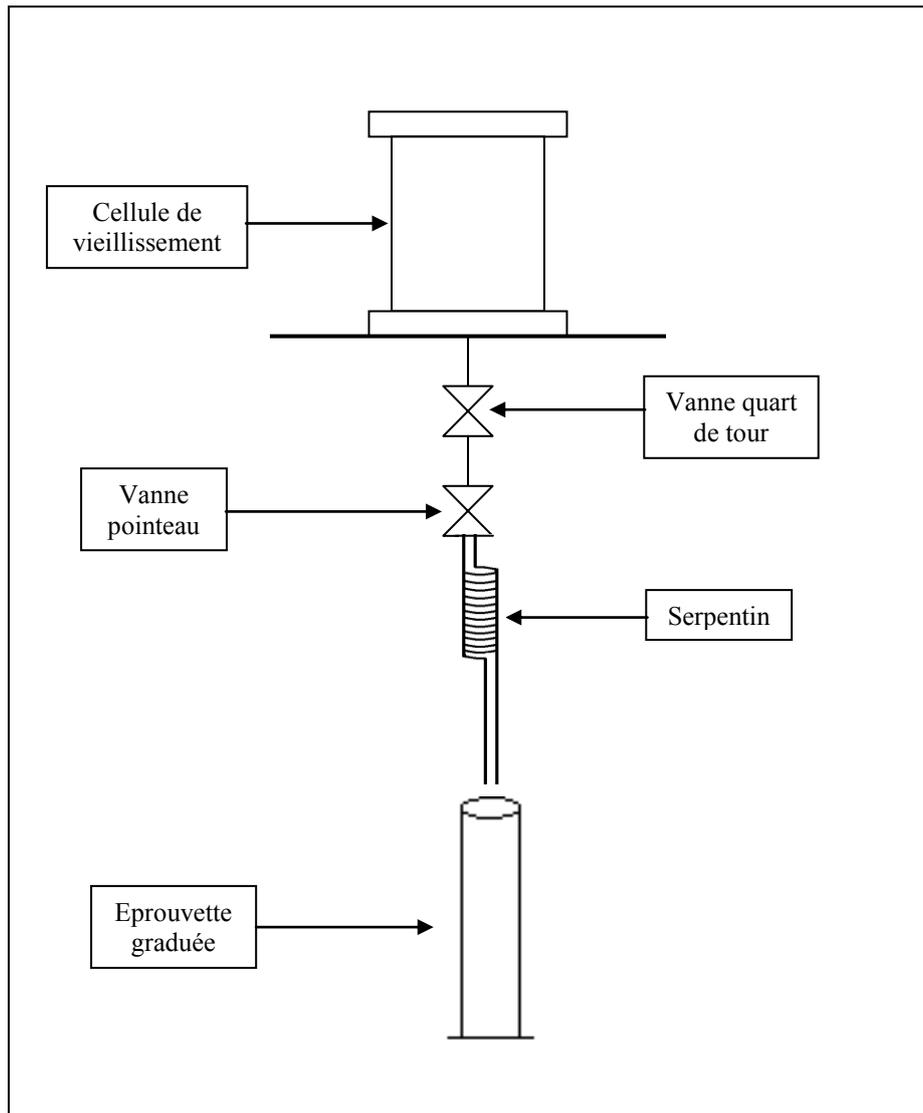


Figure III-2 Schéma simplifié du test de moussage par dépressurisation

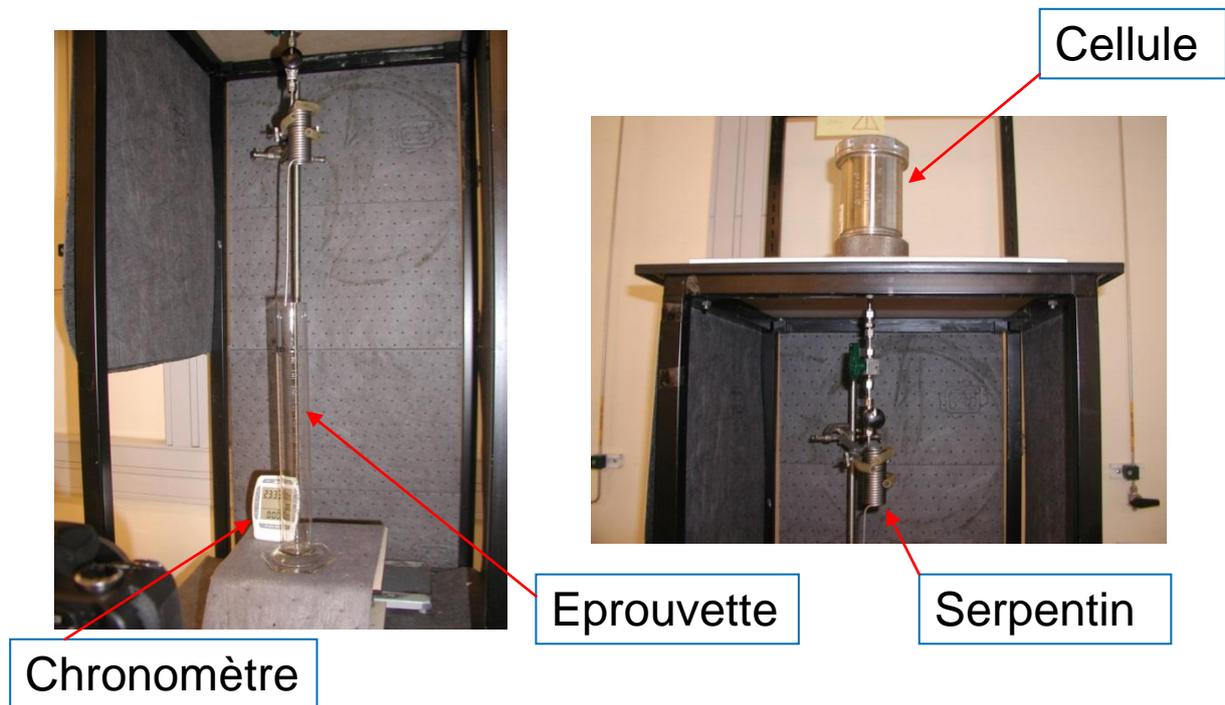


Figure III-3 Test de moussage par dépressurisation (détails 1)

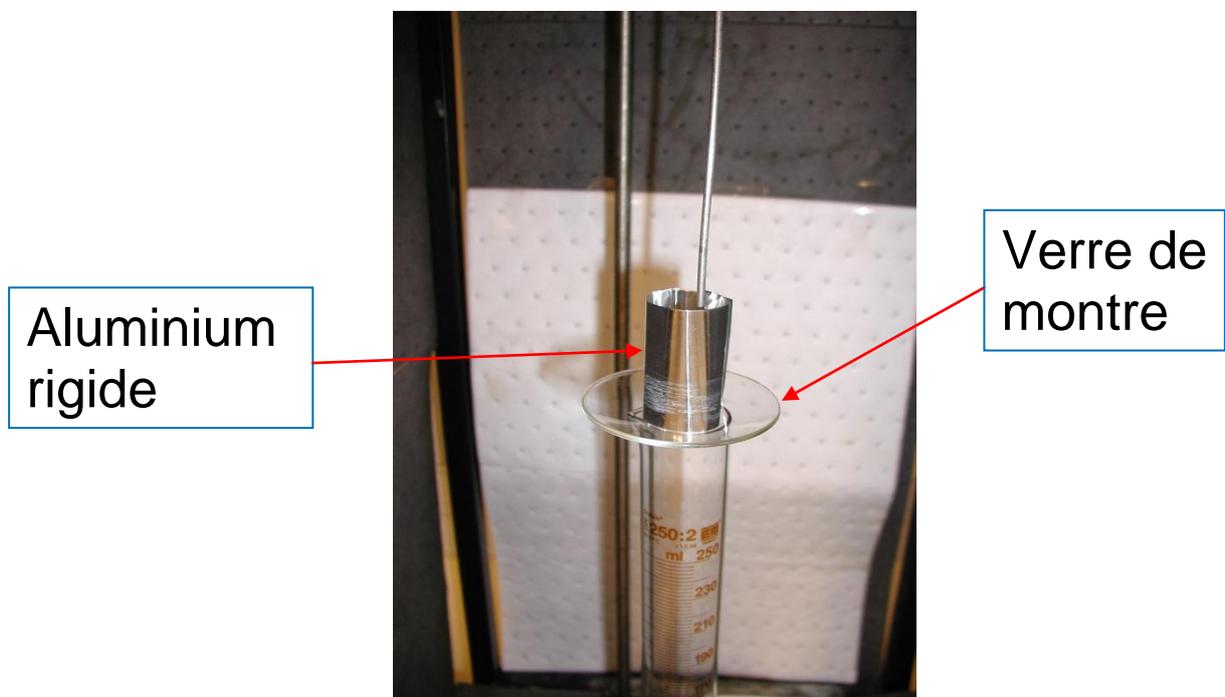


Figure III-4 Test de moussage par dépressurisation (détails 2)

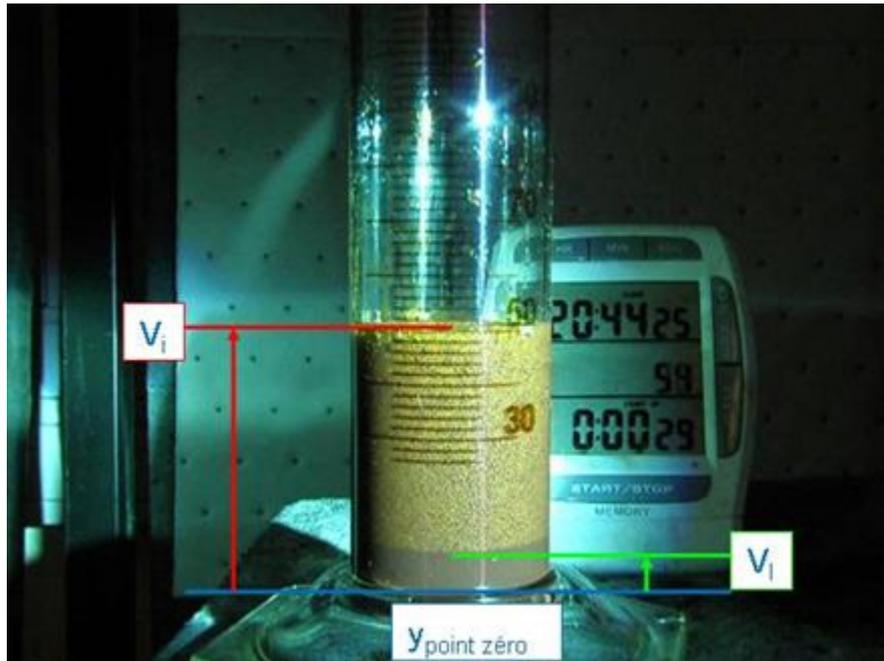


Figure III-5 Définition des paramètres pour le traitement des données

2. Essais préliminaires

2.1. Type de gaz

Des essais préliminaires ont été effectués pour tester la faisabilité de la procédure de saturation des pétroles bruts avec le gaz dans les cellules de vieillissement sous pression. L'étanchéité des 3 cellules disponibles (N° 652, 659 et 661) a été testée sous différentes pressions de N_2 et de CO_2 . Dans ces tests, on a pressurisé les cellules à 10 bar et mesuré l'évolution de la pression au cours du temps pendant 7 heures. On a également utilisé un fluide détecteur des fuites (Snoop Liquid Leak Detector de Swagelok) au niveau des joints et des vannes.

Après les essais d'étanchéité, des essais de solubilité de gaz ont été faits sur deux pétroles : F et Z1. Pour cela, nous avons introduit 8 bar de N_2 ou de CO_2 dans les cellules et laissé des temps de saturation supérieurs à 15 h en statique. Les essais de dépressurisation avec le montage ont montré que les pétroles saturés avec l'azote ne produisent pas de mousse ou très peu, ce qui s'explique par la faible solubilité de ce gaz dans ces huiles. En revanche, le CO_2 permet de créer de la mousse dans les deux cas (voir Figure III-6), son affinité pour les bruts pétroliers étant importante. Ce gaz a donc été choisi comme référence pour les tests de moussage sur les différents pétroles.

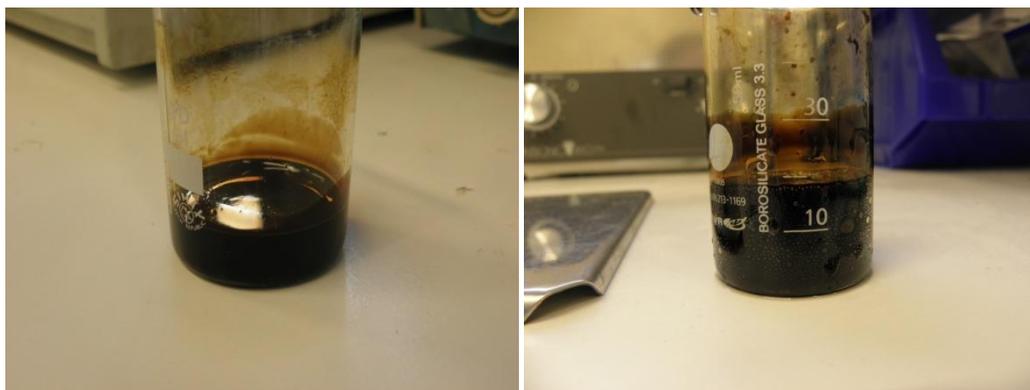


Figure III-6 Essais de moussage avec N₂ (à gauche) et CO₂ (à droite) dans le pétrole Z1

2.2. Méthodologie de test, deux décompressions par cellule

Comme mentionné dans la section précédente, chaque essai est réalisé avec 50 ml de mélange total au temps initial (mousse), la quantité de liquide utilisée dans chaque essai est donc par conséquent très inférieure. Pour la saturation du pétrole, on utilise 100 ml de brut. Après une expérience il reste en général plus de la moitié du liquide sous pression dans la cellule. Pour cette raison, nous avons testé la possibilité de faire une deuxième décompression avec la même cellule, ceci afin de doubler les essais avec la même quantité de produit. Il faut donc vérifier que la perte d'une partie du gaz ne suppose pas une perte importante de la pression dans la cellule, puisque ceci changerait les conditions de l'essai.

Nous avons réalisé plusieurs essais avec le pétrole le plus léger F (Figure III-7). Des essais de répétabilité sur plusieurs jours ont également été faits avec F et Z1. En représentant l'évolution du volume de mousse formé V_m normalisé par le volume de liquide libre final V_1^{inf} (V_m/V_1^{inf}) en fonction du volume de liquide libre normalisé (V_l/V_1^{inf}), on observe que les courbes pour des expérimentations réalisées sur plusieurs jours, se superposent (Figure III-8 pour le pétrole F et Figure III-9 pour le pétrole Z1). Le comportement de la mousse est donc indépendant du changement d'état initial lié à la succession de deux essais dans la même cellule. Il est donc tout à fait possible de définir une méthodologie avec deux décompressions par essai pour augmenter le nombre de points expérimentaux. Nous avons vérifié ce comportement avec d'autres pétroles. Notons que le cassage semble se faire en deux parties (changement de pente vers $V_l/V_1^{inf}=80\%$).

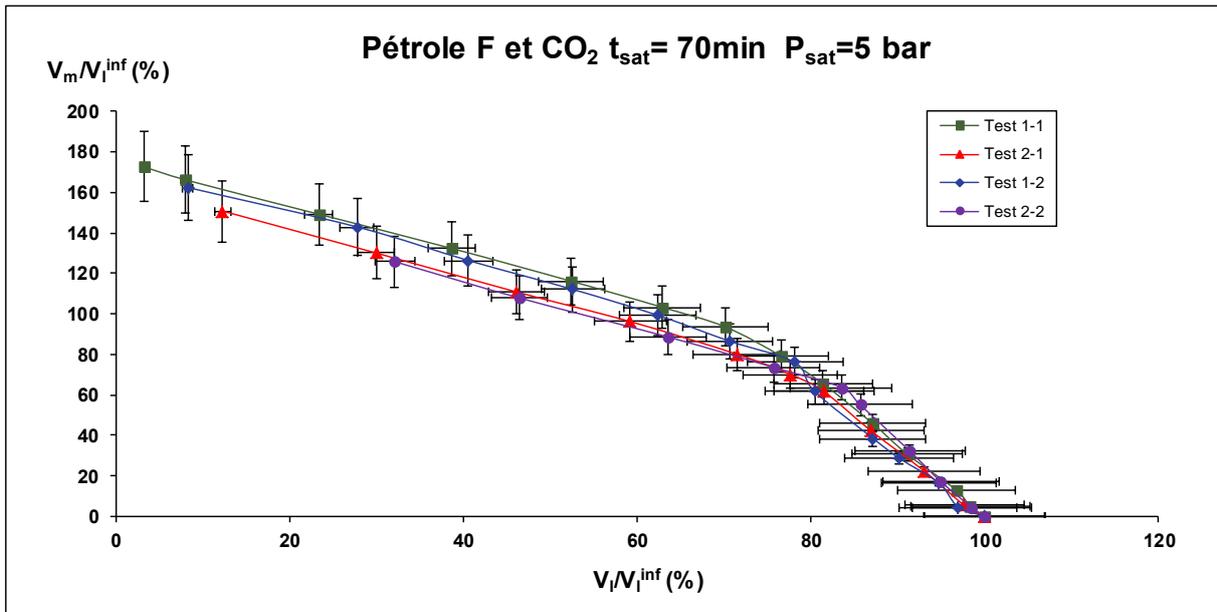


Figure III-7 Evolution du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec F et 5 bar de CO₂- 2 décompressions sur chaque essai

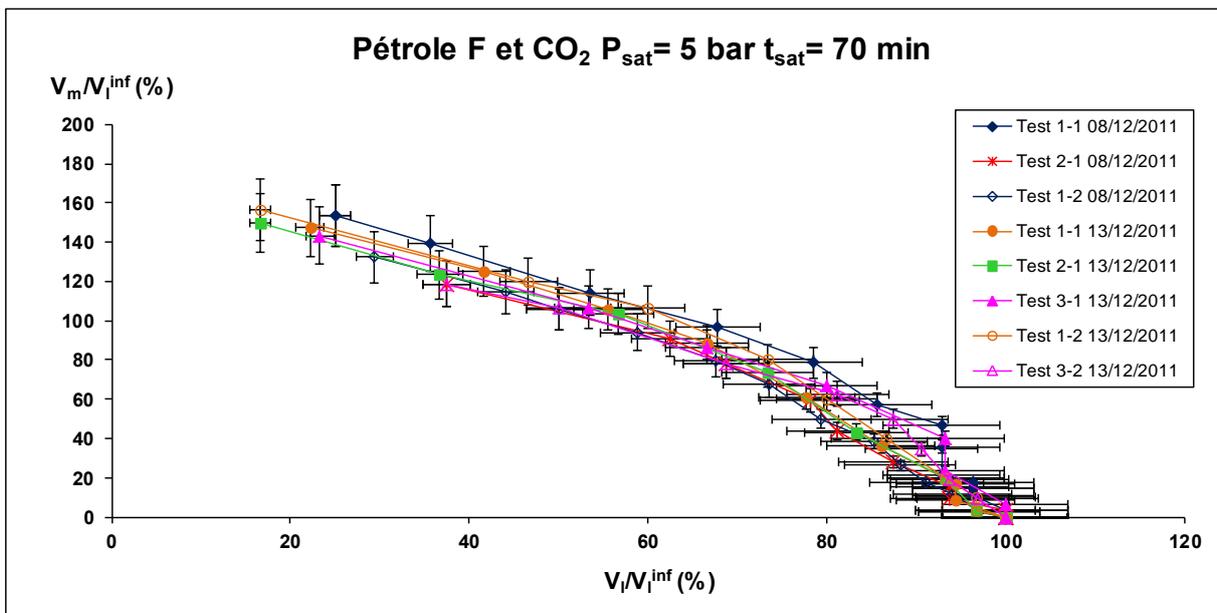


Figure III-8 Evolution du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec F et 5 bar de CO₂. Essais réalisés sur différents jours avec deux décompressions par essai

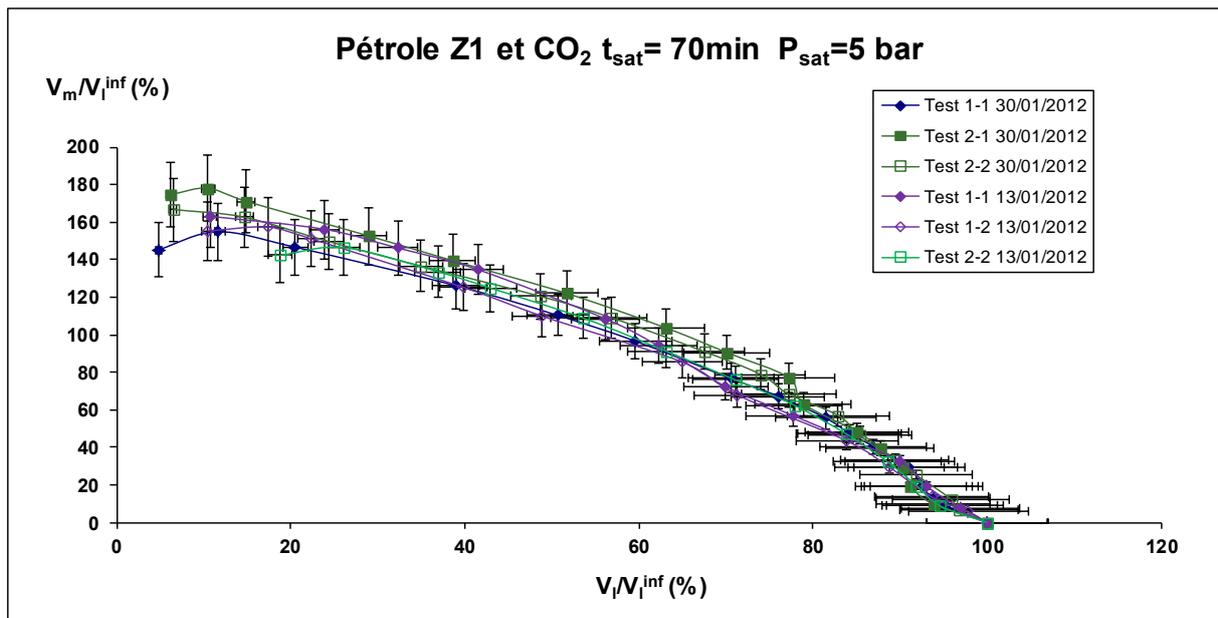


Figure III-9 Evolution du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec le pétrole Z1 et 5 bar de CO₂. Essais réalisés sur différents jours avec deux décompressions par essai

Ce type de représentation nous donne la possibilité de repérer des points singuliers représentatifs de problèmes expérimentaux. Par exemple nous pouvons repérer une anomalie sur la Figure III-10. Nous pouvons observer sur ces courbes que les ratios V_m/V_l^{inf} en fonction de V_l/V_l^{inf} pour le même pétrole ne sont pas superposables. Une analyse de l'équipement nous a montré que dans ce cas-là, le joint de la vanne quart de tour d'une des cellules était abimé et, que par conséquent, il existait une fuite de gaz importante générant un système mousse complètement différent (apparition de bulles plus grosses).

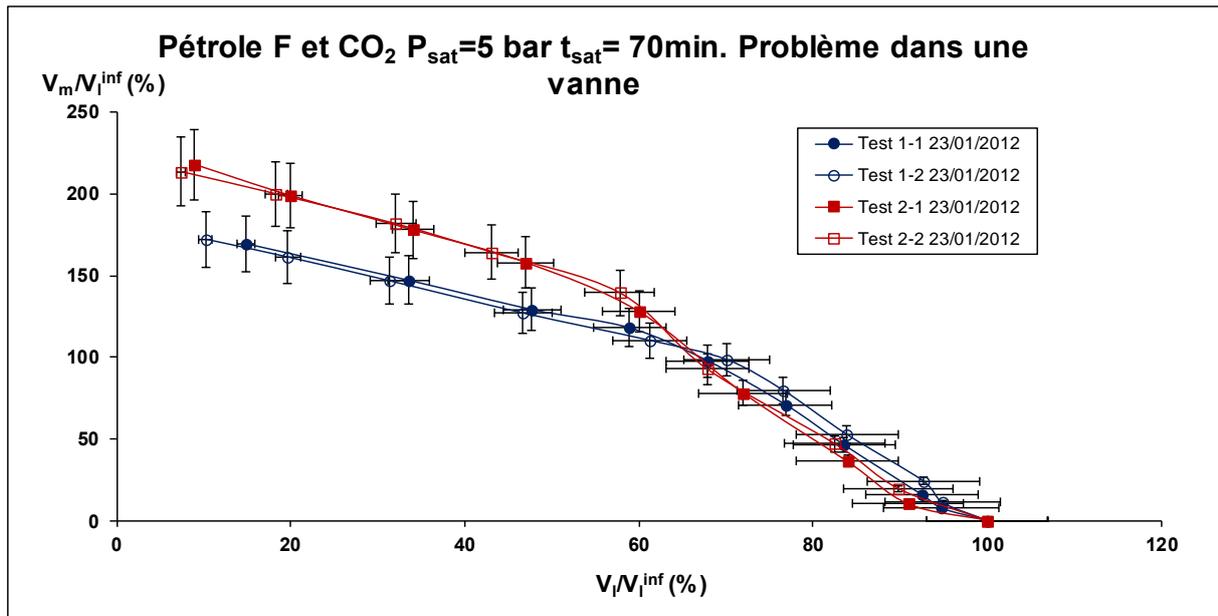


Figure III-10 Variation du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec le pétrole F et 5 bar de CO₂. Problème sur la vanne de quart de tour dans une des cellules

2.3. Détermination de la source d'éclairage

Nous avons choisi une mesure simple de repérage de la position des interfaces pour le développement de notre système expérimental. Un des aspects les plus importants a donc été de déterminer le bon éclairage de l'éprouvette de test afin d'obtenir la meilleure précision et reproductibilité des données. Pendant nos essais, nous avons donc testé deux types de source de lumière :

- Un projecteur PhotonBeam 1000 avec 1000W de puissance
- Une lampe froide de fibre optique Olympus ILP-2 avec 75W Ultra High Performance

Les différences les plus notables entre ces deux possibilités sont la puissance des sources mais surtout la dispersion de la lumière projetée. Le projecteur apporte une forte dispersion lumineuse tandis que la fibre optique offre un rayon plus concentré.

Après les essais faits avec le projecteur, nous avons constaté une hausse notable en température des éprouvettes de test. Une différence de temps de vie de la mousse peut être occasionnée par une augmentation de la température de l'échantillon. Pour quantifier ce changement de température, nous avons placé 50 ml de pétrole Z1 dans une éprouvette que l'on a éclairée avec le projecteur tout en mesurant en continu la température. La température initiale du brut était de 20,2±0,1 °C. Après 2,5 minutes d'éclairage, la température est montée jusqu'à 26,5±0,1 °C et jusqu'à 29,6±0,1 °C après 4 min. Ceci montre que l'utilisation d'une source de lumière aussi puissante peut changer les conditions du milieu pendant le test et donc, impacter les résultats. Le même test a été réalisé avec la fibre optique en obtenant une

augmentation de $2 \pm 0,1$ °C après 12 minutes (temps largement supérieur à la durée de l'essai). Nous avons donc sélectionné la fibre optique comme source de lumière.

2.4. Détermination du mode d'agitation et du temps de saturation

Le temps de saturation des pétroles est un paramètre important, puisqu'il faut être sûr d'être à l'équilibre avant de réaliser les essais, afin de disposer d'un état initial reproductible. Pour réduire ce temps d'équilibre pour obtenir la saturation des pétroles avec le gaz, nous avons décidé d'agiter en continu les cellules. Deux types d'agitateurs ont été testés : une étuve à rouleaux, avec une vitesse maximale de 42,3 tours par minute, et une table d'agitation horizontale à 200 allers-retours par minute. Le principal intérêt de l'étuve à rouleaux est qu'elle peut permettre de travailler en température et de chauffer de façon homogène les cellules. Pour déterminer le temps optimum nécessaire, nous avons saturé les pétroles à 70 et 120 minutes avec les deux types d'agitateurs.

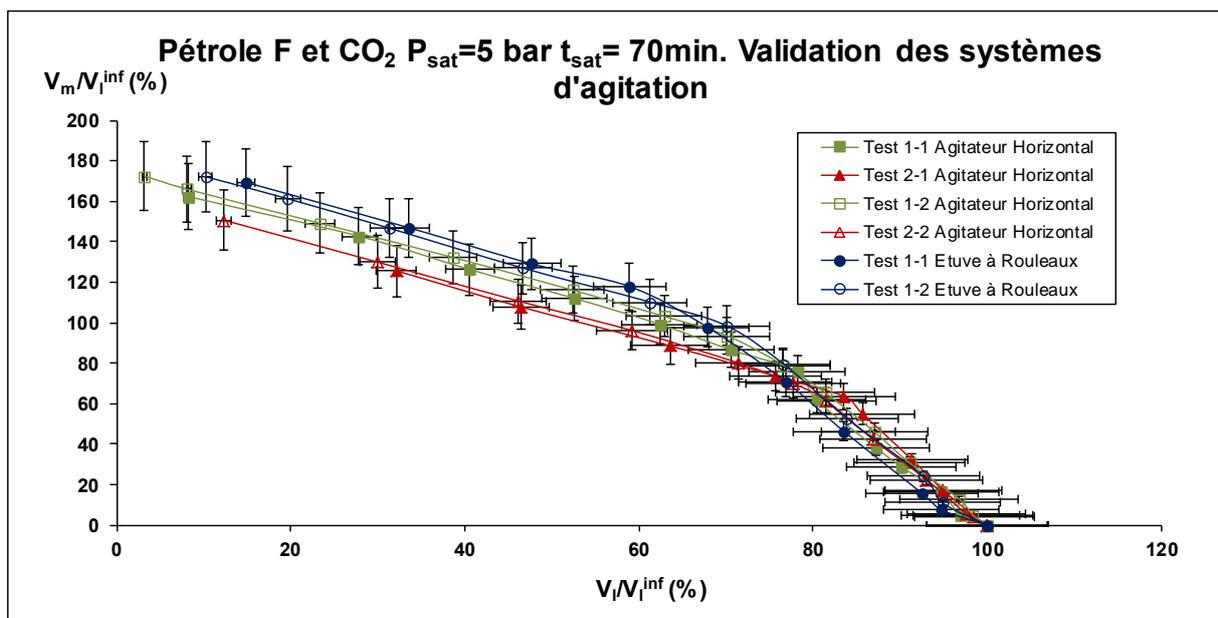


Figure III-11 Variation du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec le pétrole F et 5 bar de CO_2 . Validation des systèmes d'agitation

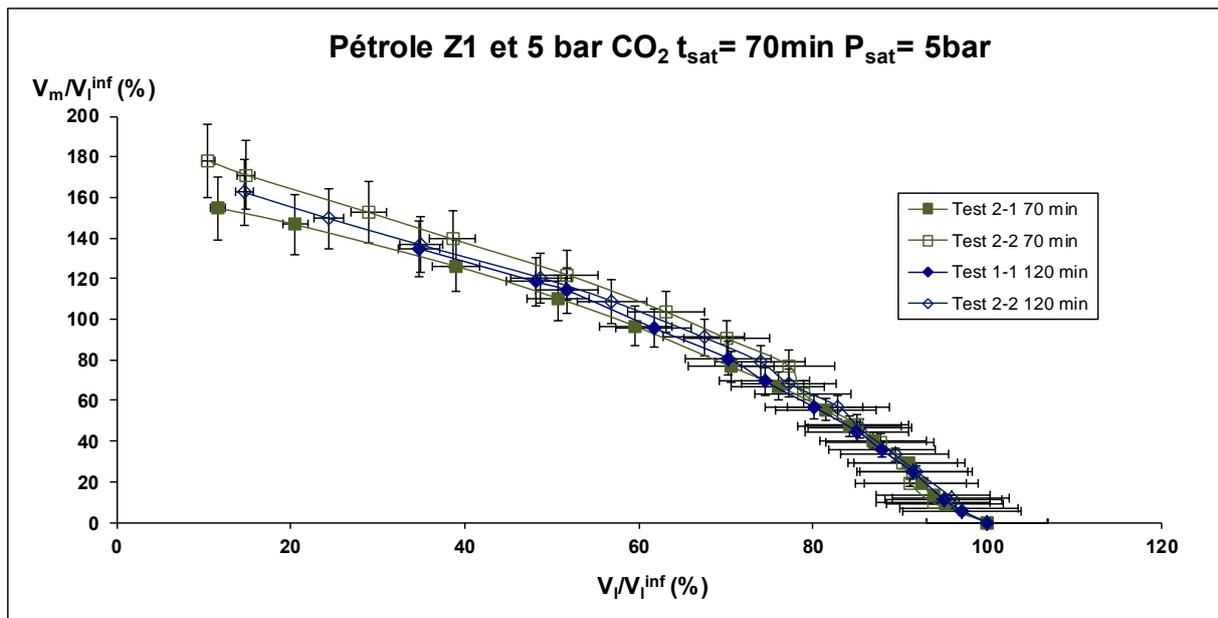


Figure III-12 Variation du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec le pétrole Z1 et 5 bar de CO₂. Validation du temps de saturation

Comme on le peut voir sur la Figure III-11, les tendances obtenues avec les deux systèmes d'agitation dans le cas du pétrole F avec du gaz CO₂ sont identiques aux incertitudes de mesure près. Pour nos essais sur les pétroles à 20°C, nous utiliserons de préférence la table d'agitation horizontale pour sa simplicité d'utilisation.

Pour le temps de saturation, nous avons conclu que 70 minutes d'agitation étaient suffisantes dans le cas du pétrole Z1 avec 5 bar de CO₂ (voir Figure III-12). Ce temps optimum a été systématiquement vérifié et validé avec tous les pétroles et gaz testés dans le cadre de notre étude.

2.5. Effet de la décompression : Distillation Flash

Généralement, dans les procédés de décompression de mélanges de composés de différentes volatilités, la possibilité d'une distillation flash est à prendre en compte. Nous avons voulu vérifier s'il était possible de réutiliser les échantillons de pétrole après le test de moussage par dépressurisation. Pour étudier l'impact de la décompression brutale sur la composition finale du système, nous avons fait les essais suivants sur 2 pétroles un peu plus lourds que le F (Z1 et M1) et avec 2 types de gaz :

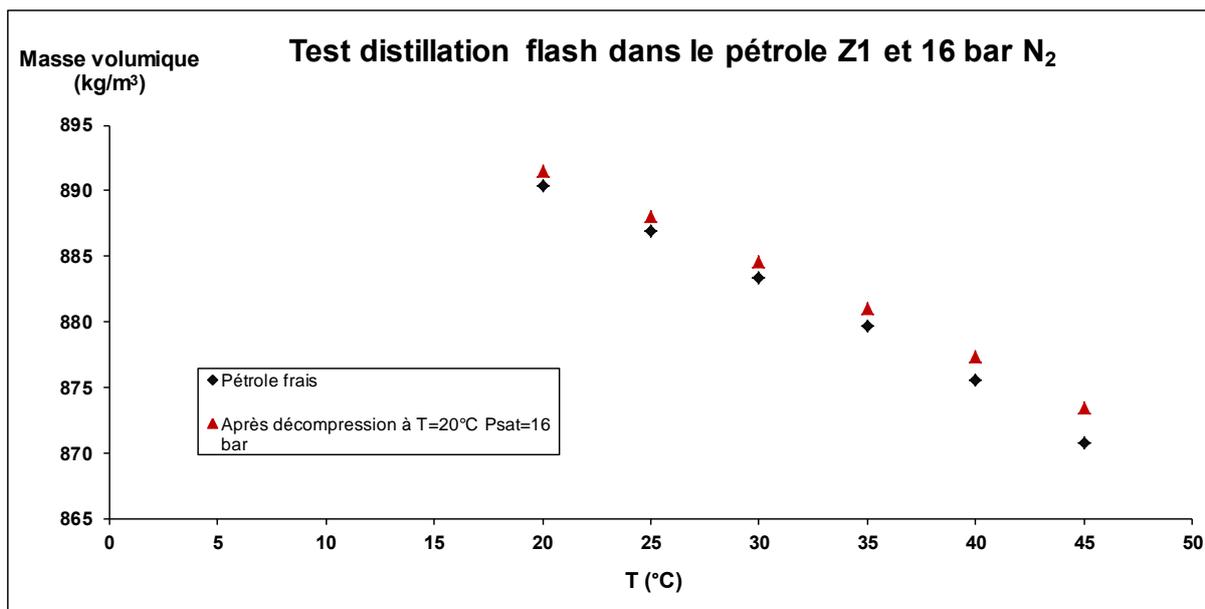


Figure III-13 Variation de la masse volumique du pétrole Z1 avant et après la dépressurisation avec 16 bar de N₂

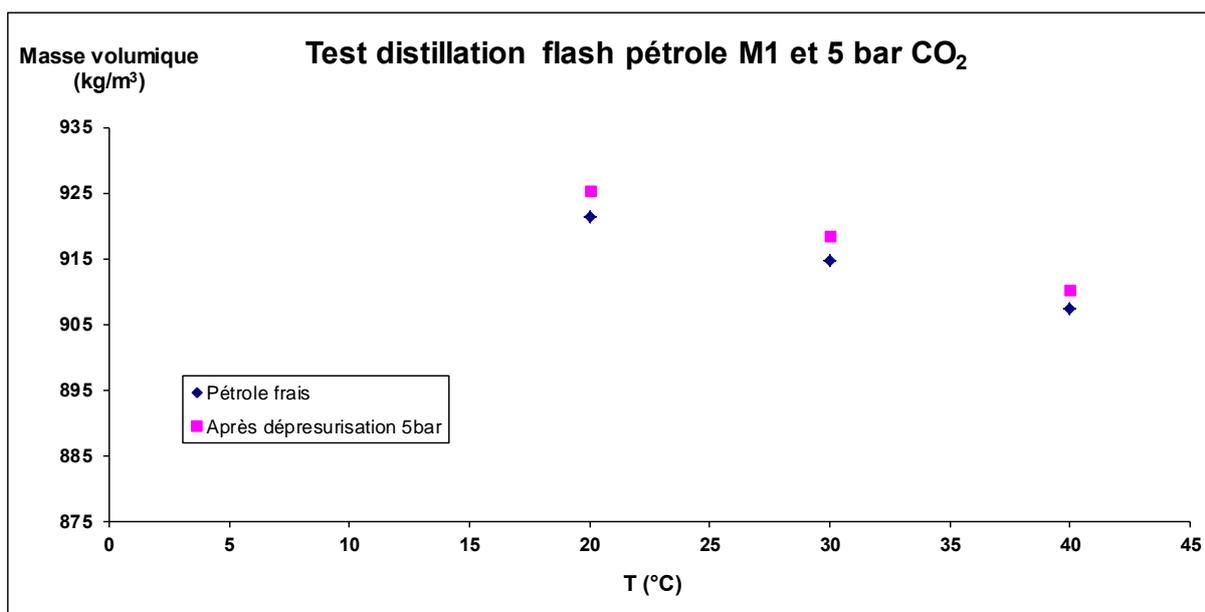


Figure III-14 Variation de la masse volumique du pétrole M1 avant et après la dépressurisation avec 5 bar CO₂

Nous avons réalisé un test de décompression dans la cellule, puis le pétrole dégazé a été récupéré et sa masse volumique a été mesurée avec le densimètre Anton Paar DMA 4500M et comparée à celle de l'échantillon initial.

Sur les Figures III-13 et III-14, on voit que la masse volumique mesurée après les tests est systématiquement plus importante de 1 kg/m³, provenant de la perte des composés légers pendant la dépressurisation. Cette différence est supérieure à l'incertitude sur la mesure de

masse volumique ($0,05 \text{ kg/m}^3$), et donc la réutilisation des huiles n'est pas conseillée d'autant plus que l'on changerait la composition un peu plus à chaque essai.

3. Essais sur les pétroles F et Z1

Après avoir déterminé les conditions optimales des tests (70 minutes de saturation avec le gaz CO_2 sous agitation sur la table d'agitation horizontale en utilisant comme source d'éclairage la fibre optique) nous avons testé la moussabilité des pétroles F et Z1. Pour exprimer les résultats nous avons dans un premier temps représenté les courbes de cinétique de démoussage (représentation du volume de mousse normalisé par rapport au volume de liquide libre final (V_m/V_l^{inf}) en fonction du temps) pour les différents essais. On peut remarquer que si les cinétiques de cassage semblent similaires la reproductibilité n'est pas bonne avec un décalage dans le temps entre les différents essais (Voir Figures III-15 pour le cas du pétrole F et III-16 Pour le cas du pétrole Z1).

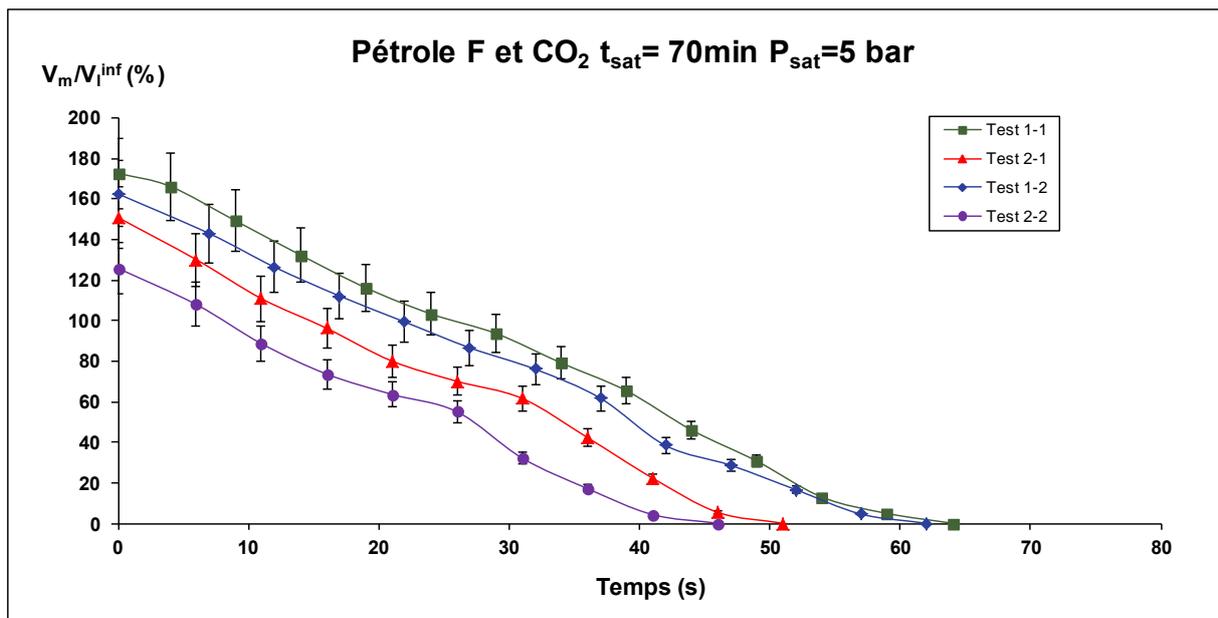


Figure III-15 Cinétique de cassage du pétrole F1 et 5 bar de CO_2

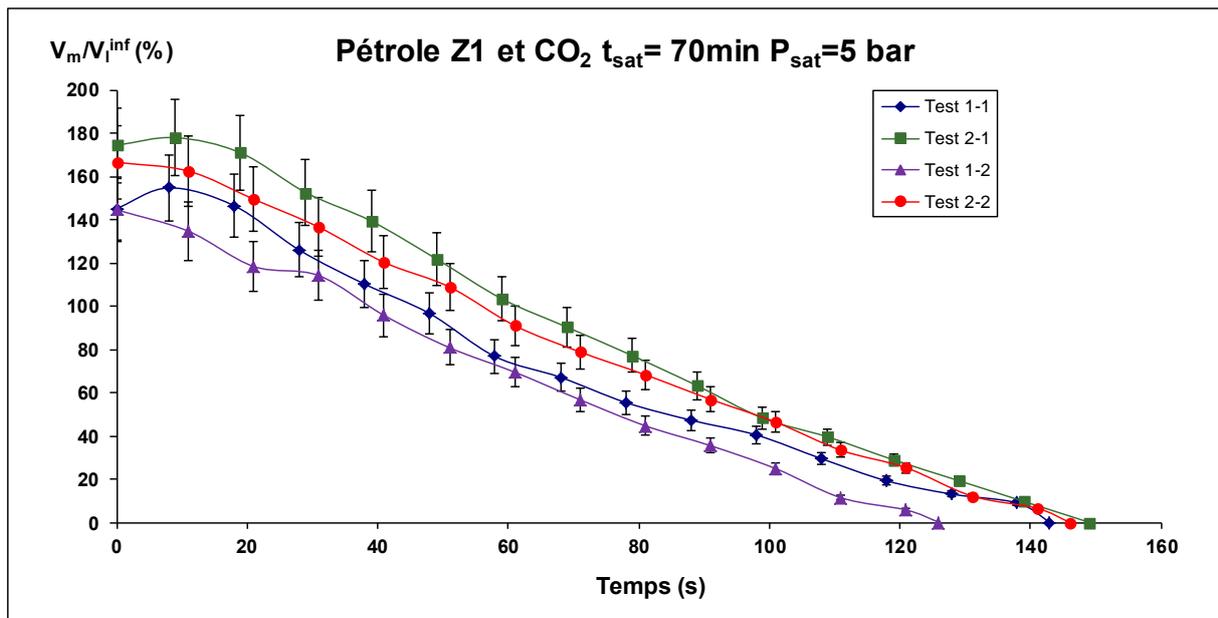


Figure III-16 Cinétique de cassage du pétrole Z1 et 5 bar de CO₂

Une deuxième manière de représenter les données pour voir la reproductibilité est la représentation du ratio volume de mousse en fonction du volume de liquide (comme vu précédemment). Avec cette autre représentation il nous est possible de constater si l'évolution de la mousse par rapport à la quantité de liquide libre est la même, et on peut faire abstraction de l'échelle de temps pour la validation des essais. En représentant le volume de mousse normalisé par rapport au volume de liquide libre final (V_m/V_l^{inf}) en fonction du volume de liquide libre normalisé par rapport au volume de liquide libre final (V_l/V_l^{inf}), on peut constater que les courbes se superposent pour tous les essais dans les limites de l'incertitude de mesure (voir Figures III-7 pour le pétrole F et III-9 pour le pétrole Z1). Cette adimensionnement par le volume de liquide final permet de vérifier la reproductibilité de nos essais en termes de volume de mousse.

Notre objectif était de disposer d'une méthodologie expérimentale reproductible permettant d'évaluer le comportement de « démoussage » de différents pétroles bruts. La représentation proposée en normalisant le volume de mousse par le volume de liquide libre final permet de vérifier la reproductibilité des essais pour ce qui concerne le volume de mousse formée.

Par contre il subsiste une différence entre les essais lorsqu'on examine les cinétiques de cassage. Cette différence entre les courbes de cinétique de cassage est liée à un problème de définition du temps initial. Nous avons identifié que dans nos tests, ceci correspondait au temps de fermeture de la vanne quart de tour qui pouvait varier d'un essai à l'autre. Pour s'affranchir de ce problème de point initial, nous avons défini un volume de mousse théorique

qui est commun à tous les cas, et qui correspond au temps « zéro » de tous les essais. Ce volume est le volume de mousse observé théoriquement quand il n'existe pas de liquide libre, c'est-à-dire quand tout le système est sous forme de mousse au temps « zéro » de l'expérimentation:

$$V_m^0 = \lim_{V_l \rightarrow 0} V_m \quad (3.2)$$

De cette façon, nous pouvons normaliser tous les essais en fonction du volume de mousse "initial" et choisir ce point comme celui correspondant au temps 0. Malheureusement, il n'est pas toujours possible de le déterminer expérimentalement, un temps non nul subsistant pour chaque essai entre la formation de la mousse et le début de l'acquisition. Nous avons donc choisi d'estimer ce volume par extrapolation de la courbe expérimentale comme montré sur la Figure III-17. Cette extrapolation est faite par simple extrapolation sur la première partie linéaire de la courbe. Après la régression linéaire, l'ordonnée à l'origine nous donne la valeur du volume V_m^0 . Dans les cas particuliers où les tous premiers points ne sont pas alignés avec la majorité des points qui forment cette première partie linéaire (voir la Figure III-9 pour le pétrole Z1), l'extrapolation est faite en négligeant ces points.

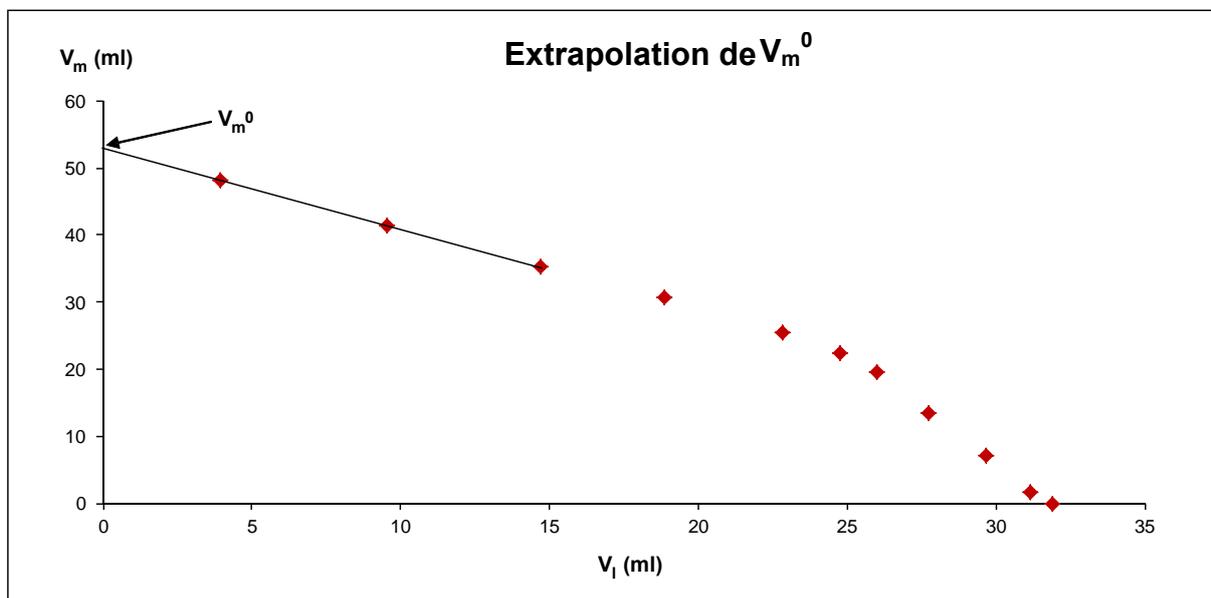


Figure III-17 Exemple d'extrapolation du volume de mousse "initial" sur un essai du pétrole F

V_m^0 correspondra donc au volume de mousse au point « zéro » recalculé dans l'échelle du temps, il faut donc corriger les données expérimentales (en effet, le temps « zéro » mesuré expérimentalement est défini par le temps correspondant à la fermeture de la vanne quart de tour). Nous définissons le paramètre Δt , qui est l'écart entre le temps mesuré correspondant à la fermeture de la vanne et le temps correspondant à V_m^0 , donc à $V_l=0$ (voir Figure III-18). Ce

paramètre est toujours négatif. La correction du temps expérimental se fait selon l'expression suivante:

$$t_{\text{corrigé}} = t - \Delta t \quad (3.3)$$

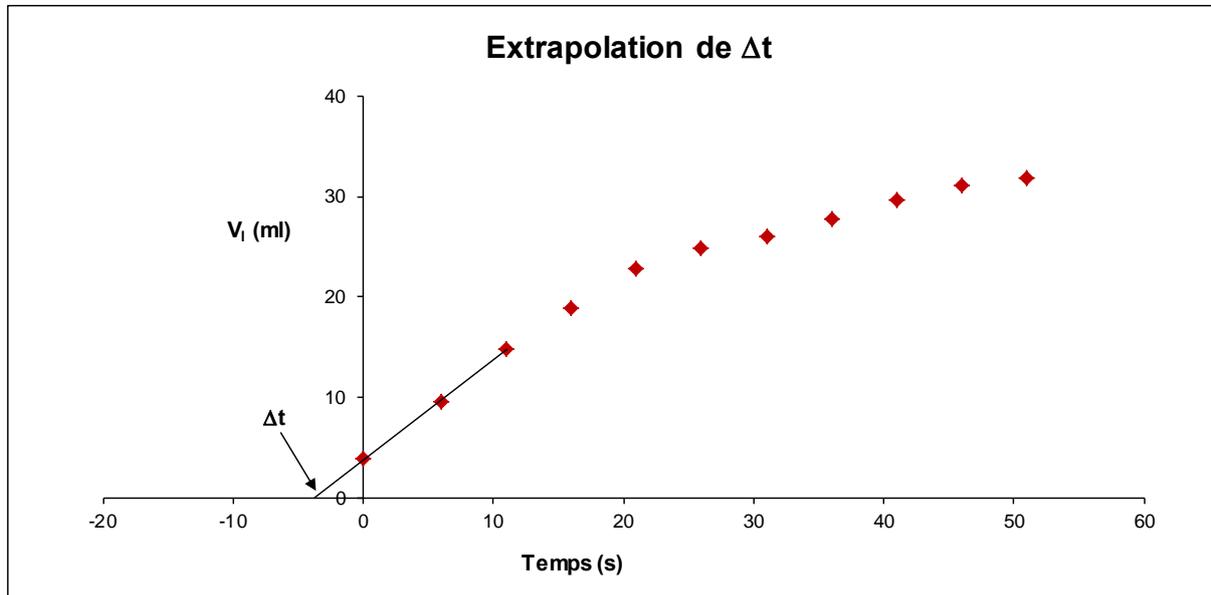


Figure III-18 Exemple d'extrapolation de Δt sur un essai du pétrole F

Avec cette nouvelle normalisation, nous vérifions que les résultats des essais, exprimés sous la forme V_m/V_m^0 en fonction du temps corrigé, sont reproductibles et comparables entre eux, comme illustré dans le cas des pétroles F et Z1 (Figures III-19 et III-20) :

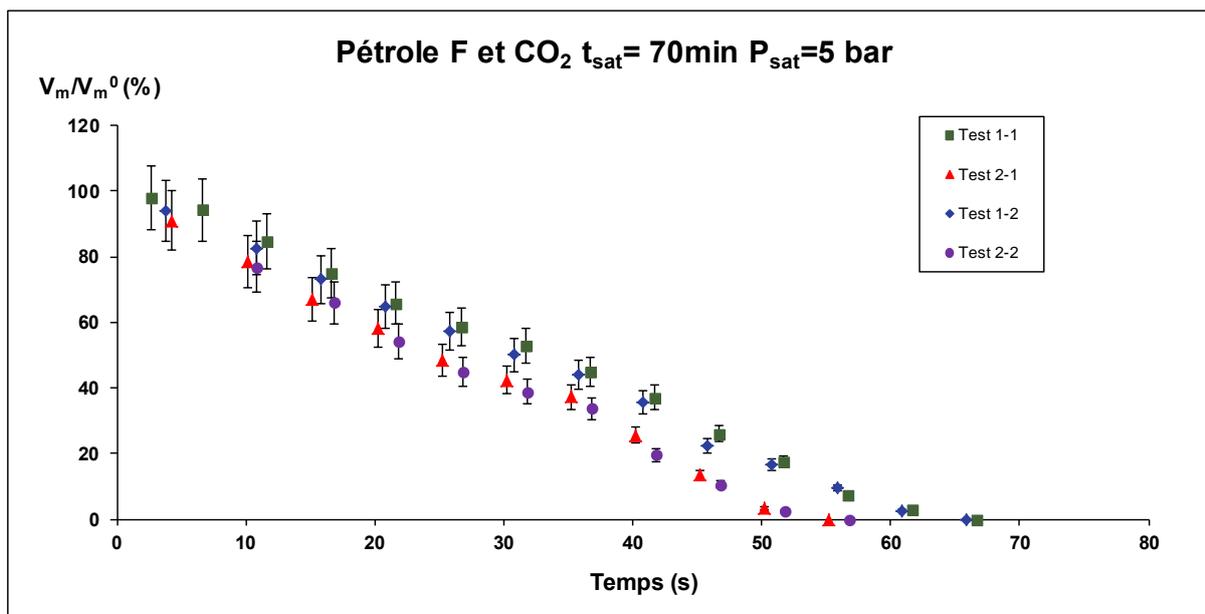


Figure III-19 Cinétique de cassage du pétrole F et 5 bar de CO_2 . Courbes normalisées par rapport à V_m^0 et corrigées avec Δt

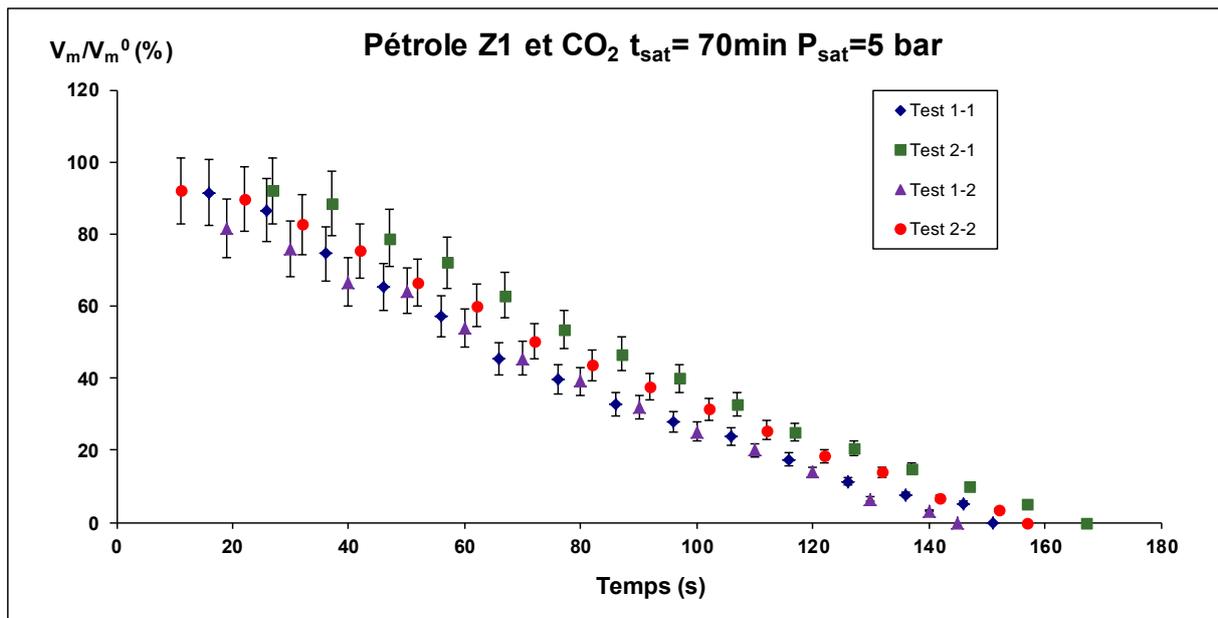


Figure III-20 Cinétique de cassage du pétrole Z1 et 5 bar de CO₂. Courbes normalisées par rapport à V_m^0 et corrigées avec Δt

Le choix de cette représentation nous permet de nous affranchir des variations de définition du temps initial, ainsi que des variations de volume de mousse formée, et de concentrer notre analyse sur les cinétiques de démoussage.

A l'issue de cette première étape, nous sommes donc en mesure de proposer une méthodologie expérimentale reproductible, permettant d'analyser les propriétés de démoussage des bruts pétroliers dans des conditions proches des réalités industrielles. Cette étape importante ouvre la voie à une étude quantitative des propriétés de ces systèmes complexes que sont les mousses pétrolières et permet d'envisager une approche moins empirique de la recherche de solutions préventives ou correctives à ce problème opérationnel.

4. Modélisation mathématique : démoussage des pétroles

Au regard de la complexité physico chimique des systèmes étudiés, et de la difficulté d'avoir une représentation précise de la composition de ces systèmes réels, nous avons cherché en première approche, à définir une modélisation mathématique de la cinétique de cassage de ces mousses pétrolières permettant une analyse rigoureuse de ces systèmes.

4.1. Ajustement des courbes expérimentales

Si on se réfère aux modèles développés dans la littérature, on peut constater qu'ils ont été développés et utilisés pour la modélisation des cinétiques de cassage des mousses aqueuses.

Le modèle le plus simple est le modèle de décroissance exponentielle (Equation 3.4) (Stevenson [2012], Sheng [1999b]).

$$H_t = a \exp(-bt) \quad (3.4)$$

Où H_t est la hauteur de la mousse à l'instant t , et a et b sont des coefficients ajustables. Quelques modèles plus complexes ont été proposés, comme celui de Callaghan *et al.* [1989], qui proposent un modèle de double décroissance exponentielle (Equation 3.5) avec deux contributions : une contribution liée au cassage de la mousse dû à la diffusion du gaz et une autre liée au cassage de la mousse dû au drainage.

$$H_t - H_\infty = (H_0 - H_\infty)(C_A \exp(-K_A t) + C_B \exp(-K_B t)) \quad (3.5)$$

Où H_t est la quantité de mousse à l'instant t , H_∞ est la quantité de mousse à la fin de l'expérience, H_0 est la quantité de mousse initiale, K_A est la constante de vitesse du cassage de mousse via la diffusion de gaz, K_B est la constante de vitesse du cassage de mousse via le drainage et C_A et C_B sont les proportions de mousse cassées par diffusion et drainage respectivement où $C_A + C_B = 1$.

Nous avons testé ces modèles développés originellement pour les mousses aqueuses, pour représenter les données expérimentales des courbes de cinétique de cassage normalisées des pétroles F et Z1 avec 5 bar de CO_2 . Sur les Figures III-21 et III-22 sont représentées les données expérimentales, et les modèles avec les meilleurs calages des paramètres libres. Pour faire la régression à l'aide des fonctions décrites auparavant, on a utilisé le logiciel Origin 7.5, qui nous permet d'obtenir la meilleure corrélation des paramètres en utilisant la méthode des moindres carrés. Ce logiciel contient une large base de données de fonctions déjà prédéfinies (comme l'Equation 3.4) mais il nous permet aussi de définir nos propres fonctions d'ajustement (comme celle du modèle de Callaghan). Nous avons légèrement modifié le modèle de Callaghan pour pouvoir ajuster les données expérimentales :

$$\frac{V_m}{V_m^0} = \frac{H_t - H_\infty}{H_0 - H_\infty} = C_A \exp(-K_A t) + C_B \exp(-K_B t) \quad (3.6)$$

Où H_∞ est égal à 0 parce que dans nos essais avec les pétroles il ne reste pas de mousse résiduelle.

Nous pouvons constater que ces modèles en décroissance exponentielle ne sont pas capables de représenter l'ensemble de la courbe de cinétique de cassage pour les mousses de bruts pétroliers formées par dépressurisation. Aucun de ces modèles ne parvient à bien corrélérer la partie correspondant à la fin de vie de la mousse. De plus, le modèle de Callaghan montre un pic de mousse au début de la courbe dans les deux cas.

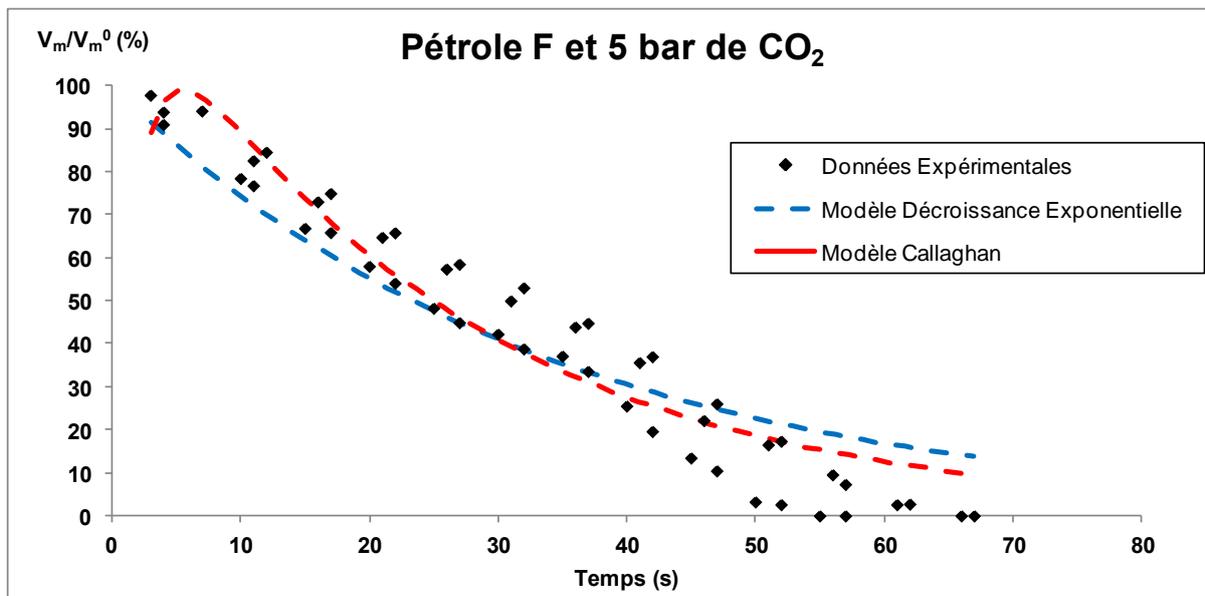


Figure III-21 Cinétique de cassage du pétrole F et 5 bar de CO₂. Modélisation de la cinétique de cassage

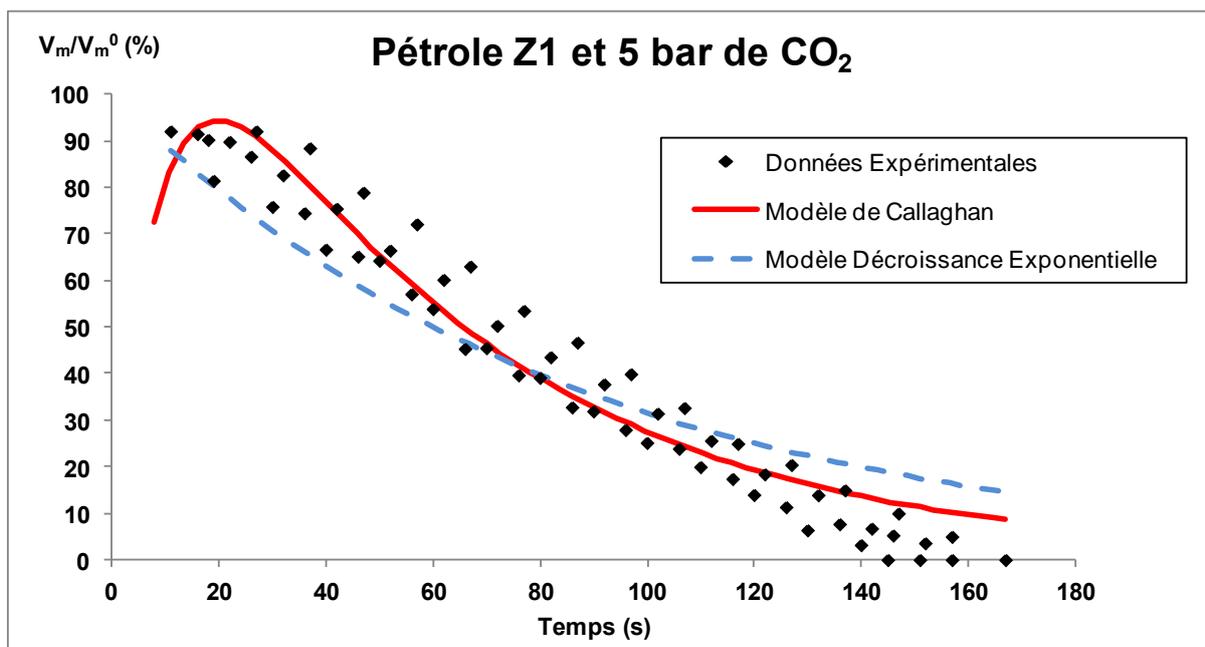


Figure III-22 Cinétique de cassage du pétrole Z1 et 5 bar de CO₂. Modélisation de la cinétique de cassage

Les décroissances exponentielles ne sont donc pas vraiment représentatives des cinétiques de cassage de nos systèmes. Quel que soit le système, il est possible d’observer que la forme de la courbe exprimant V_m/V_m^0 en fonction du temps a toujours une tendance plutôt sigmoïdale. Nous avons donc testé le modèle sigmoïdale le plus simple, l’équation de Hill :

$$y = \frac{y_{\max} x^n}{K^n + x^n} \quad (3.7)$$

Où y_{\max} est la valeur maximale sur l'axe des ordonnées, K est la constante de Hill et n est le coefficient de Hill.

Ce modèle a été largement utilisé dans différents domaines comme les modèles de réaction enzymatique, de croissance de population, pharmacologie quantitative, modèles économiques de type probabilistes. Ce type de modèle a également été utilisé pour les procédés d'adsorption (il faut noter que le modèle de Langmuir, Equation 1.20, est un modèle de type Hill avec le paramètre $n=1$). Selon Goutelle *et al.* [2008], le modèle de Hill montre des propriétés mécanistiques intéressantes pour représenter des équilibres physico-chimiques complexes (comme dans le cas des réactions enzymatiques). Il semblait donc pertinent de le tester sur cet autre système complexe que représente une mousse de pétrole formée par dépressurisation.

L'application du modèle de Hill s'est révélée non satisfaisante pour ajuster nos données expérimentales (voir Figure III-23). En conséquence, nous avons décidé d'utiliser d'autres modèles de type sigmoïdale dérivant de l'équation de Hill, comme les modèles exponentielle-sigmoïde (Equation 3.8), le modèle de Verhulst (Equation 3.9), le modèle logistique modifié ou modèle de Richards (Equation 3.10) ou le modèle Logistique (Equation 3.11), qui sont utilisés comme modèles de croissance de population, de propagation des maladies ou pour décrire des processus biologiques (comme les réactions enzymatiques, la croissance bactérienne) ou des tendances économiques.

- a. Modèle exponentiel-sigmoïde ; il s'agit d'un modèle à trois paramètres :

$$y = \frac{A \exp(-B/x)}{1 + \exp(-C/x)} \quad (3.8)$$

Il s'agit d'un modèle à trois paramètres. Ce modèle n'est pas capable de rendre compte de la valeur à $t=0$ et n'est donc pas pertinent. Si on change le terme de l'exponentiel en $(-Bx)$, on perd le caractère sigmoïdale de la courbe (voir Figure III-23).

- b. Modèle de Verhulst ; il s'agit d'un modèle à trois paramètres :

$$y = \frac{KP_0 \exp(rx)}{K + P_0 (\exp(rx) - 1)} \quad (3.9)$$

Avec ce modèle on ne parvient pas à bien ajuster le début de la courbe (à $t=0$ le volume de mousse doit être de 100%) ni la fin de la vie de la mousse (voir Figure III-23).

- c. Modèle de Richards (selon logiciel Origin 7.5[®]) ; il s'agit d'un modèle à trois paramètres :

$$y = \frac{a}{1 + b \exp(-kx)} \quad (3.10)$$

Ce modèle, qui est une modification de la courbe Logistique classique présentée ci-après, ne permet pas de corrélérer les données expérimentales.

- d. Courbe Logistique (selon logiciel Origin 7.5[®]) ; il s'agit d'un modèle à quatre paramètres :

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p} + A_2 \quad (3.11)$$

Ce modèle permet un très bon ajustement des données expérimentales et les coefficients statistiques de corrélation sont acceptables ($R^2=0,967$ et $\text{Chi}^2=30,84$ pour le cas du pétrole Z1 montré sur la Figure III-23). Il permet de bien rendre compte de l'évolution des données expérimentales sur l'ensemble de la courbe.

Tableau III-1 Résumé des paramètres de corrélation des modèles sigmoïdes testés sur le pétrole Z1

Modèle	Nombre de paramètres	R ²	Chi ²	Problèmes
Hill	3	0,942	54	Mauvais ajustement de la fin de la courbe
Exponentiel-sigmoïde modifié	3	0,872	118	Mauvais ajustement des données expérimentales
Richards	3	-	-	Pas d'ajustement des données expérimentales
Verhulst	3	0,964	33	Bon ajustement excepté pour la dernière partie de la courbe
Logistique	4	0,967	31	Ajustement satisfaisant des données expérimentales sur l'ensemble des points

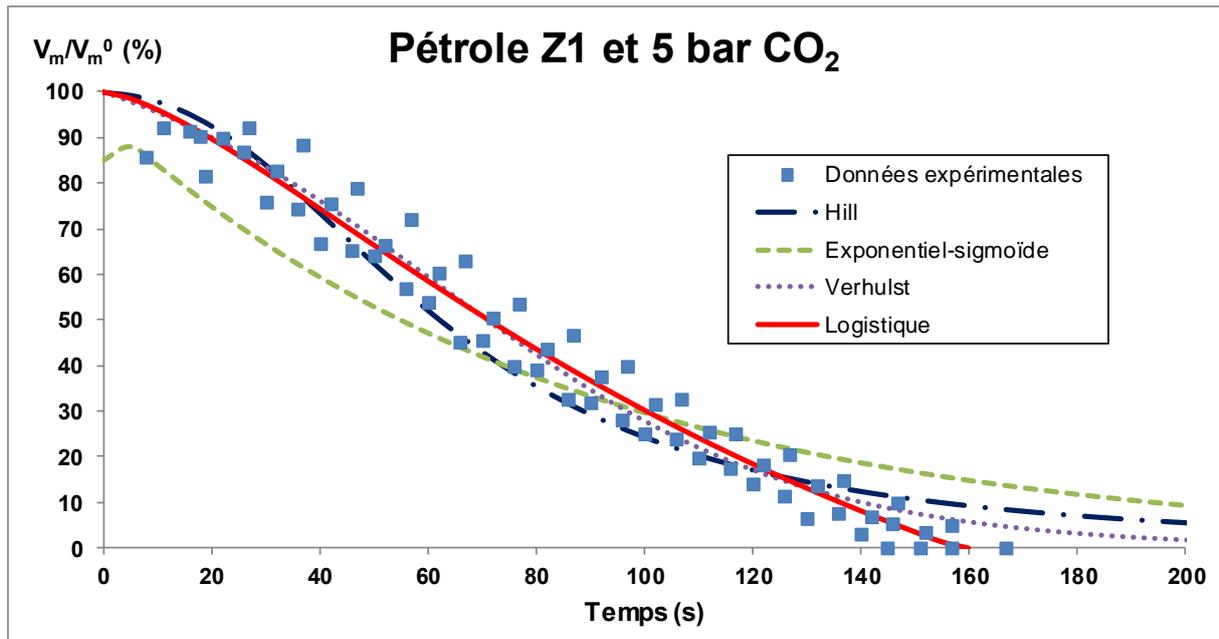


Figure III-23 Cinétique de cassage du pétrole Z1 et 5 bar de CO₂. Modélisation de la cinétique de cassage par différents modèles sigmoïdes

4.2. Expression des résultats : cinétique de démoussage

De tous les modèles testés, le modèle Logistique est le plus adapté et a donc été choisi pour la modélisation de la cinétique de cassage des mousses. C'est un modèle à quatre paramètres dont on peut fixer la valeur de A_1 à 100% pour avoir une valeur de volume de mousse normalisée égale à 100% au temps $t=0s$.

$$\frac{V_m}{V_m^0} = \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{t_{\text{corrigé}}}{t_0}\right)^p} + A_2 \quad (3.12)$$

Où $V_m/V_m^0 = [\%]$

$t_{\text{corrigé}} = [s]$

$A_1 = 100 \%$

Si on utilise le modèle Logistique pour modéliser les courbes de cinétique de cassage des pétroles F et Z1 avec 5 bar de CO₂ (Figures III-24 et III-25) on constate que le modèle permet d'ajuster correctement l'ensemble des données expérimentales.

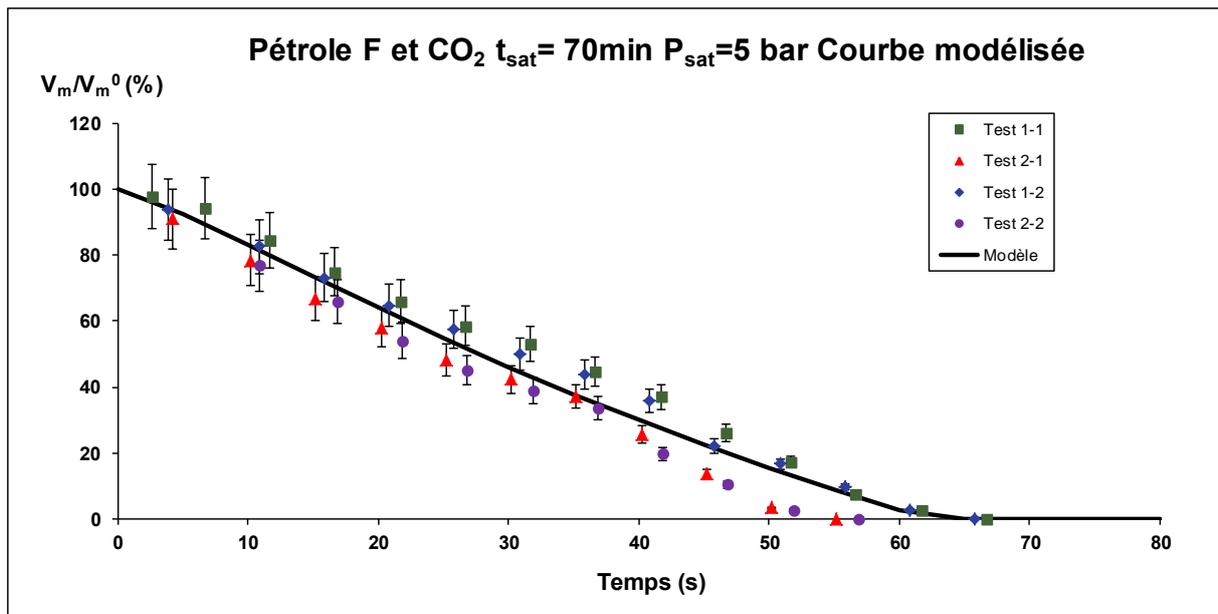


Figure III-24 Cinétique de cassage du pétrole F avec 5 bar de CO₂. Modélisation des données expérimentales en utilisant le modèle logistique

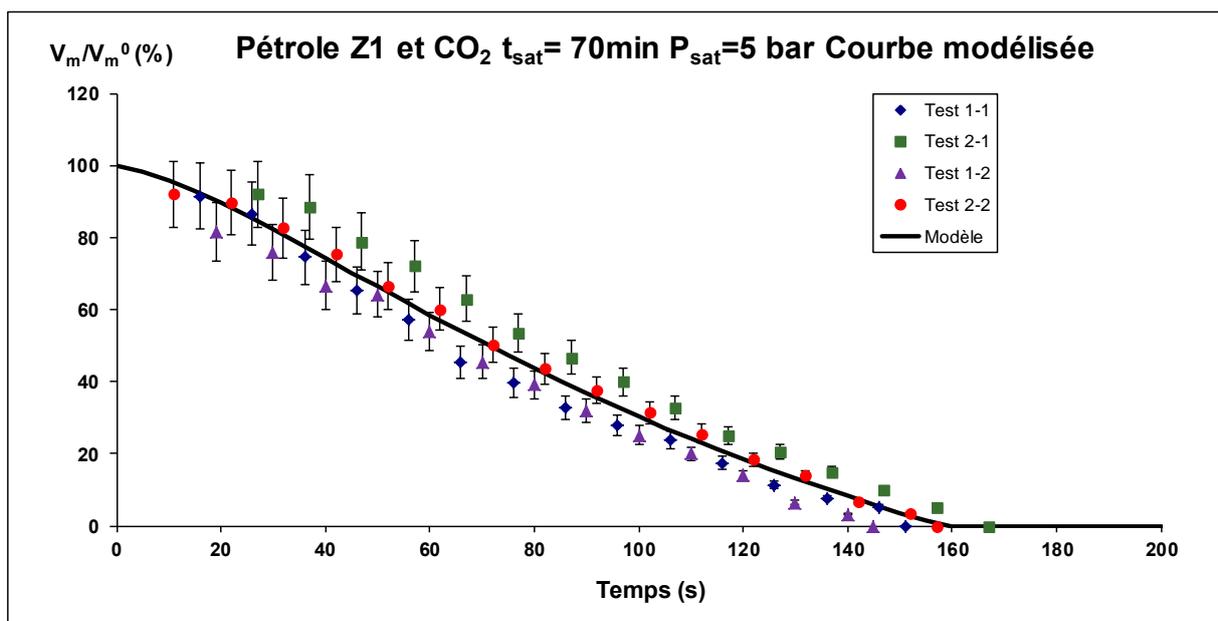


Figure III-25 Cinétique de cassage du pétrole Z1 avec 5 bar de CO₂. Modélisation des données expérimentales en utilisant le modèle logistique

Avec ce modèle, nous verrons dans le chapitre suivant qu'il est également possible de modéliser le comportement démoissant des additifs ajoutés au pétrole.

Pour mettre en évidence le comportement « moussant » du système, il suffit d'appliquer le changement de variable suivant au modèle :

$$\frac{V_m}{V_l^{\text{inf}}} = \frac{A_1' - A_2'}{1 + \left(\frac{t_{\text{corrigé}}}{t_0}\right)^p} + A_2' \quad (3.13)$$

Où $A_1' = V_m^0 / V_l^{\text{inf}}$

$A_2' = A_1' \cdot A_2$

Le paramètre A_1' (V_m^0 / V_l^{inf}) qui exprime le volume de mousse initial sur le volume de liquide total nous donne une information très importante qui est la quantité maximale de mousse que l'on peut former dans les conditions considérées. En fait ce paramètre peut être considéré comme un Indice de Moussabilité (« Foamability Index ») (Dalmazzone *et al.* [2013], Blázquez *et al.* [2013]). Même si ce paramètre peut être déterminé expérimentalement, avec cette approche on peut obtenir une valeur moyenne pour tous les essais en utilisant le modèle de démoussage.

Dans le cas des pétroles F et Z1, on trouve des valeurs de l'indice de moussabilité très proches (voir Tableau III-2). Cela nous indique que les deux pétroles font presque la même quantité de mousse dans les conditions de l'expérimentation, même si la stabilité de la mousse formée est différente (le pétrole Z1 forme des mousses plus stables que le pétrole F) (voir Figure III-26). Cette méthodologie nous permet donc potentiellement de caractériser les propriétés de stabilité des mousses formées, mais également le pouvoir moussant de chaque système, ouvrant ainsi la voie à une analyse de l'efficacité d'additifs anti mousse ou démoussants.

Tableau III-2 Indices de moussabilité des pétroles F et Z1 avec 5 bar de CO₂

	Pétrole F	Pétrole Z1
V_m^0 / V_l^{inf} (%)	171±12	179±10

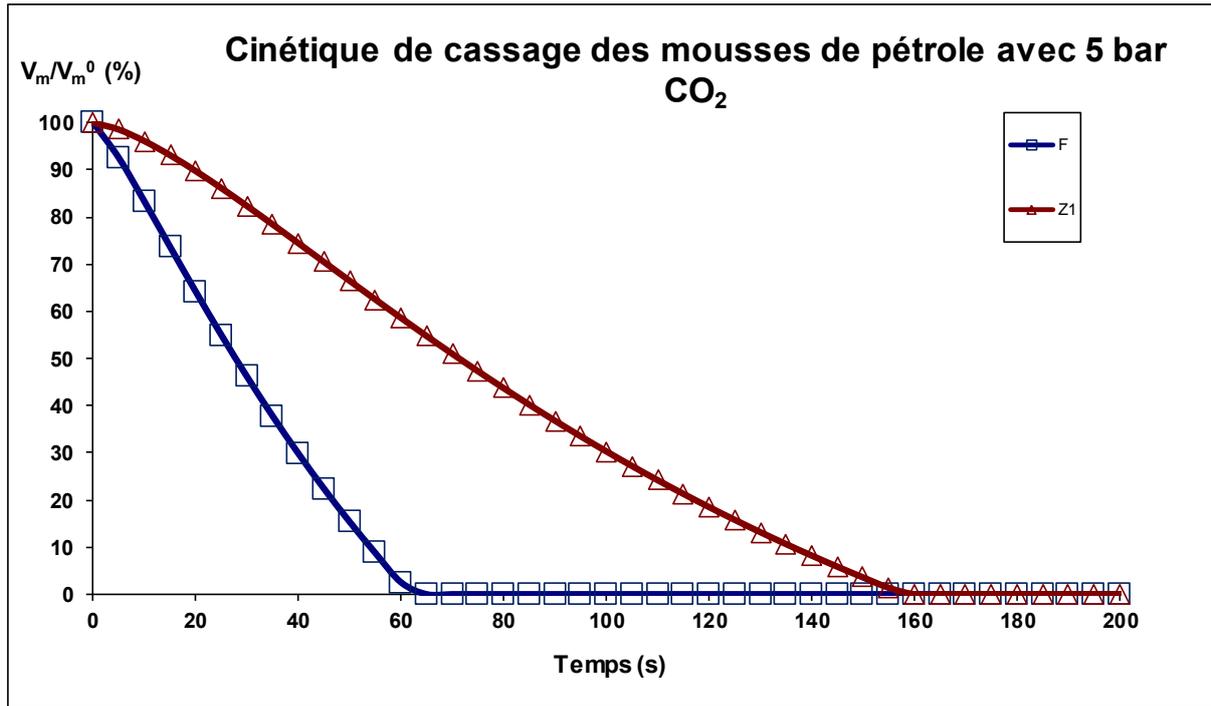


Figure III-26 Cinétiques de cassage des pétroles F et Z1 avec 5 bar de CO₂ modélisées avec le modèle Logistique

4.3. Calcul du temps de demi-vie et calcul d'erreur

Un des paramètres quantitatifs souvent utilisé dans l'étude des mousses est le temps de demi-vie. Ce temps correspond au temps pour lequel la moitié de la mousse initialement formée a disparu. En utilisant le modèle logistique il est possible d'estimer ce temps (ainsi que le temps correspondant à chaque taux de cassage de la mousse) d'une façon simple et reproductible si l'on a déterminé chaque paramètre du modèle :

$$t_{50\%} = t_0 p \sqrt{\frac{A_1 - A_2}{50 - A_2} - 1} \quad (3.14)$$

L'erreur dans cette estimation est calculée selon les expressions suivantes :

$$|\delta t_{50\%}| = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial t_{1/2}}{\partial t_0}\right) \delta t_0\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial t_{1/2}}{\partial p}\right) \delta p\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial t_{1/2}}{\partial A_1}\right) \delta A_1\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial t_{1/2}}{\partial A_2}\right) \delta A_2\right)^2} \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial t_{50\%}}{\partial t_0} = p \sqrt{\frac{A_1 - A_2}{50 - A_2} - 1} \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial t_{50\%}}{\partial p} = - \frac{t_0 \left(\frac{A_1 - A_2}{50 - A_2} - 1\right)^{1/p} \ln\left(\frac{A_1 - A_2}{50 - A_2} - 1\right)}{p^2} \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial t_{50\%}}{\partial A_2} = \frac{t_0}{p} \left(\frac{A_1 - A_2}{50 - A_2} - 1 \right)^{\frac{1-p}{p}} \left(\frac{A_1 - 50}{(50 - A_2)^2} \right) \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial t_{50\%}}{\partial A_1} = 0 \quad (3.19)$$

Pour le calcul d'un autre temps de vie de la mousse et son erreur (par exemple, le temps de vie final de la mousse), il suffit de changer dans les Equations précédentes la valeur $V_m/V_m^0=50$ par le taux de mousse désiré (dans le cas du temps de cassage total, $V_m/V_m^0=0$).

5. Modélisation mathématique : évolution du liquide libre

De la même façon que dans le cas de l'évolution du volume de mousse, nous avons étudié l'évolution du liquide libre en fonction du temps. Dans les Figures III-27 et III-28 on peut voir l'évolution du liquide libre en fonction du temps pour les pétroles F et Z1 avec 5 bar de CO_2 .

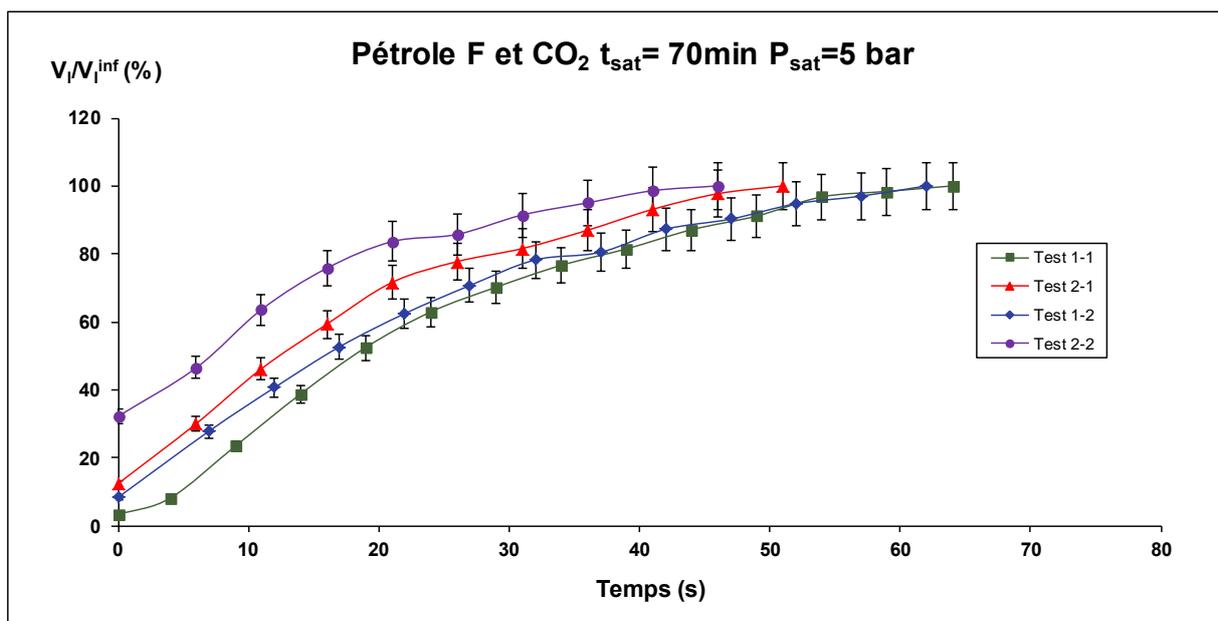


Figure III-27 Variation de l'évolution du liquide libre en fonction du temps pour le pétrole F et 5 bar de CO_2

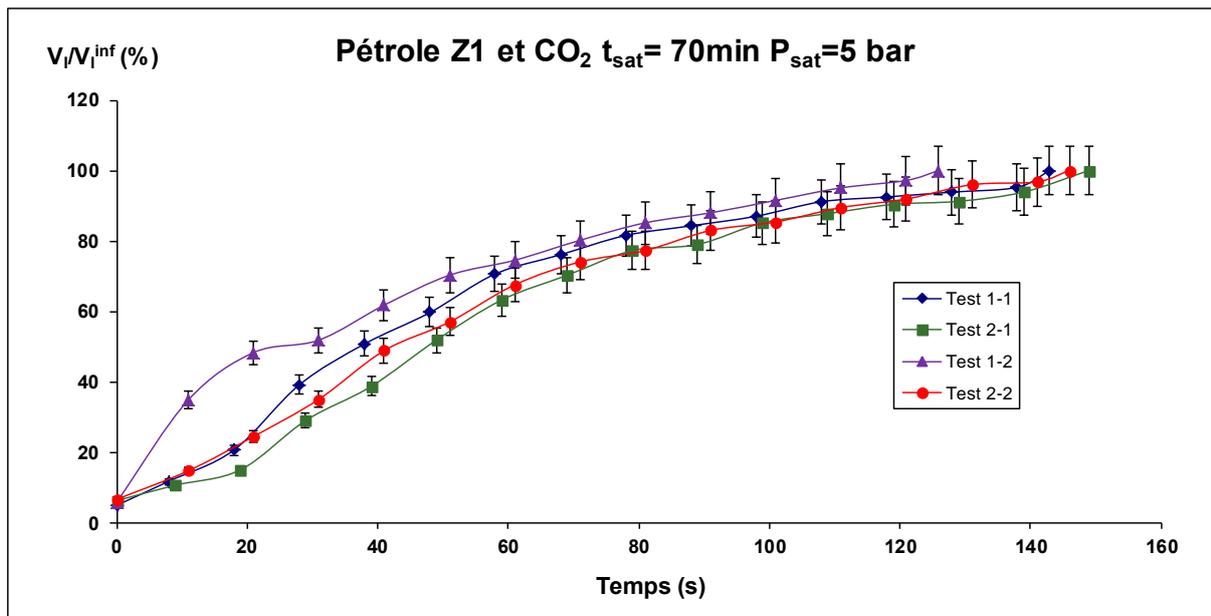


Figure III-28 Variation de l'évolution du liquide libre en fonction du temps pour le pétrole Z1 et 5 bar de CO₂

Si on corrige le temps comme dans le cas de la cinétique de cassage des mousses (en utilisant l'Equation 3.3), on constate que l'on observe des évolutions comparables :

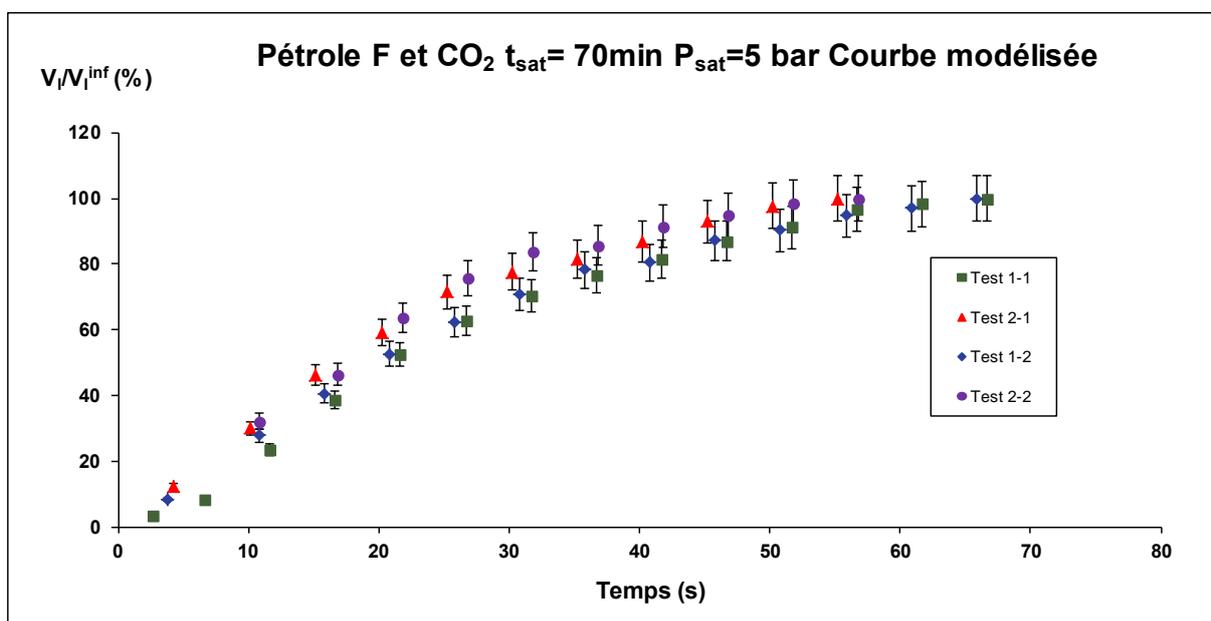


Figure III-29 Variation de l'évolution du liquide libre en fonction du temps pour le pétrole F et 5 bar de CO₂. Courbes corrigées

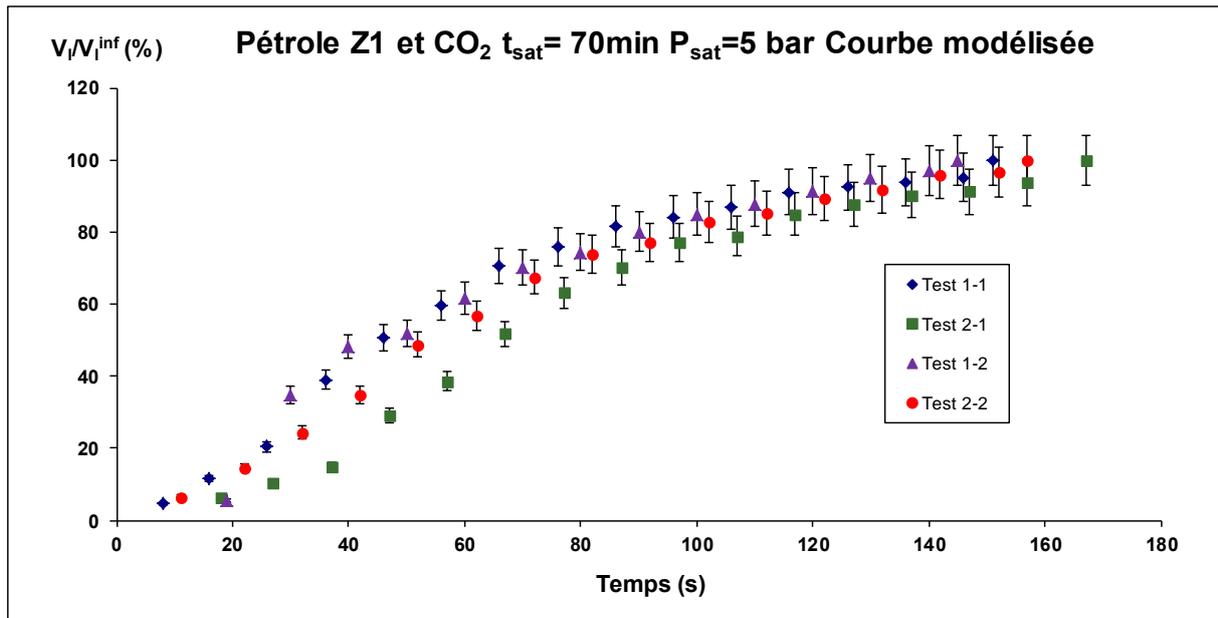


Figure III-30 Variation de l'évolution du liquide libre en fonction du temps pour le pétrole Z1 et 5 bar de CO₂. Courbes corrigées

Sur les Figures III-29 et III-30 on voit que l'évolution du liquide libre en fonction du temps suit également une tendance plutôt de forme sigmoïde. Nous avons donc essayé de modéliser le comportement de l'évolution, comme dans le cas du volume de la mousse, avec le modèle logistique qui semble toujours le plus adapté :

$$\frac{V_l}{V_l^{\text{inf}}} = \frac{B_1 - B_2}{1 + \left(\frac{t_{\text{corrigé}}}{x_0}\right)^q} + B_2 \quad (3.20)$$

Où $V_l/V_l^{\text{inf}} = [\%]$

$t_{\text{corrigé}} = [\text{s}]$

$B_1 = 0 \%$

Comme dans le cas de la cinétique de démoussage, on fixe la valeur de B_1 égale à 0 car au temps initial ($t = 0\text{s}$), la quantité de liquide libre est nulle. Ce modèle est comme précédemment un modèle d'ajustement mathématique des données (modèle empirique).

Si on utilise ce modèle pour représenter les courbes d'évolution du liquide libre des pétroles F et Z1 avec 5 bar de CO₂ (Figures III-31 et III-32) on voit que les données expérimentales sont bien modélisées par une équation de ce type. Cela nous permet de comparer l'évolution du liquide libre dans les deux pétroles (voir Figure III-33) :

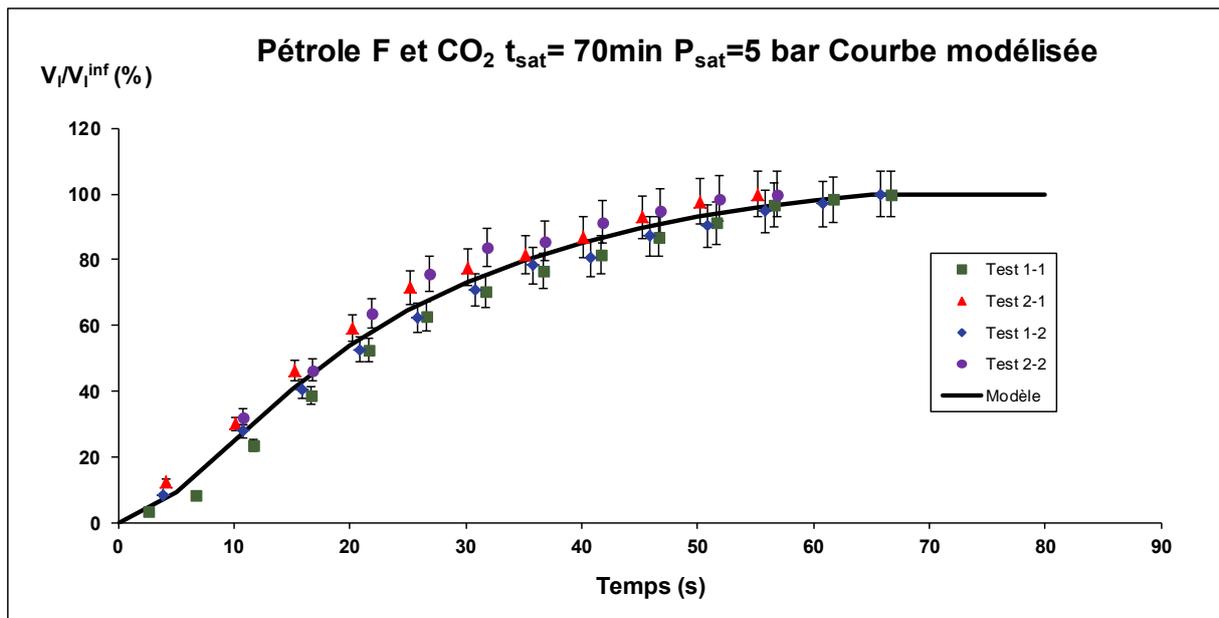


Figure III-31 Evolution du liquide libre du pétrole F avec 5 bar de CO₂. Modélisation des données expérimentales en utilisant le modèle logistique

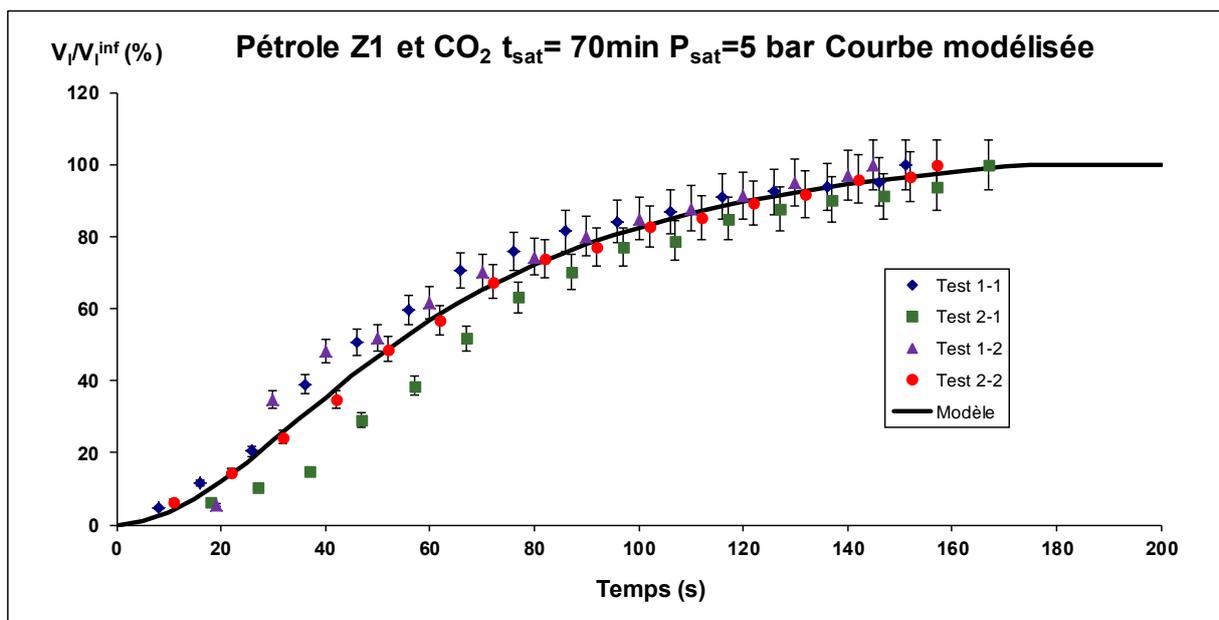


Figure III-32 Evolution du liquide libre du pétrole Z1 avec 5 bar de CO₂. Modélisation des données expérimentales en utilisant le modèle logistique

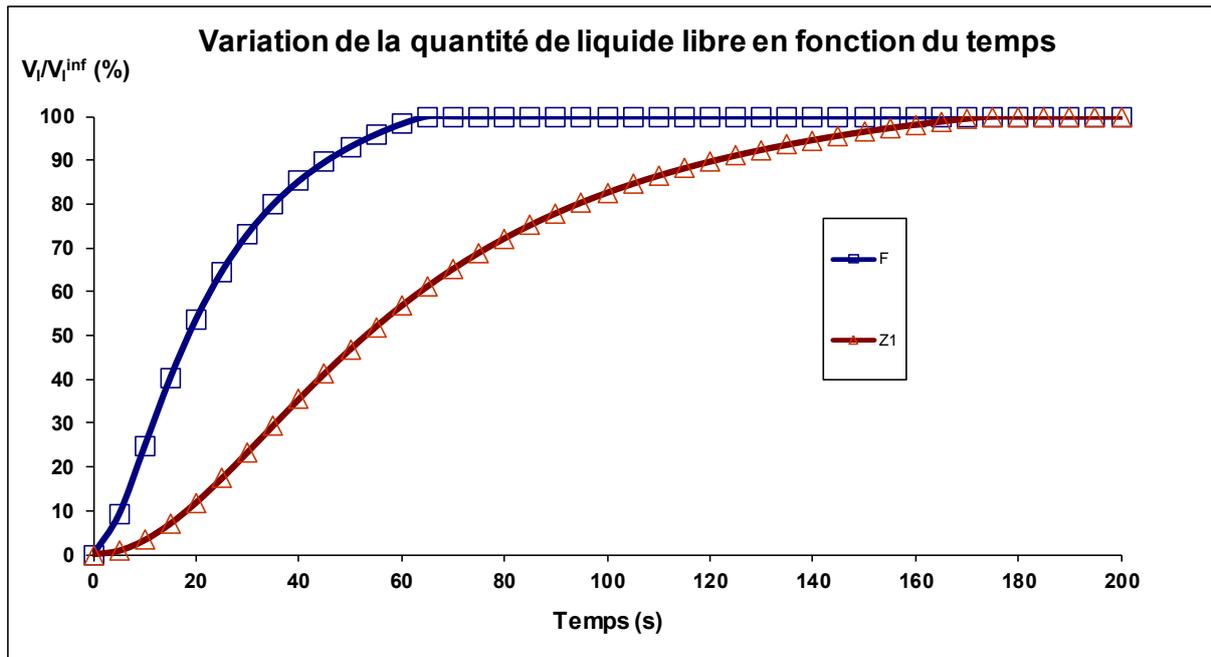


Figure III-33 Evolution du liquide libre des pétroles F et Z1 avec 5 bar de CO₂ modélisées avec le modèle Logistique

6. Modélisation mathématique : variation du volume total du système

Une fois que la cinétique de cassage de la mousse et la cinétique de l'évolution du liquide libre sont modélisés, il est possible de coupler les deux modèles pour essayer d'obtenir un modèle global d'évolution du volume total, V_i , et confirmer si les deux modèles sont valides par un simple bilan. Le volume total du système est calculé comme la somme des deux volumes (mousse et liquide libre) que l'on déduit de l'Equation 3.1 ou de la Figure III-5. D'autre part, le modèle décrivant l'évolution du volume total V_i doit être la somme des Equations 3.13 et 3.20 :

$$\frac{V_i}{V_l^{\text{inf}}} = \frac{V_m}{V_l^{\text{inf}}} + \frac{V_l}{V_l^{\text{inf}}} \quad (3.21)$$

Sur les Figure III-34 et III-35 on peut constater que ces modèles représentent bien les tendances des données expérimentales des pétroles F et Z1 pour les volumes de mousse, liquide et total :

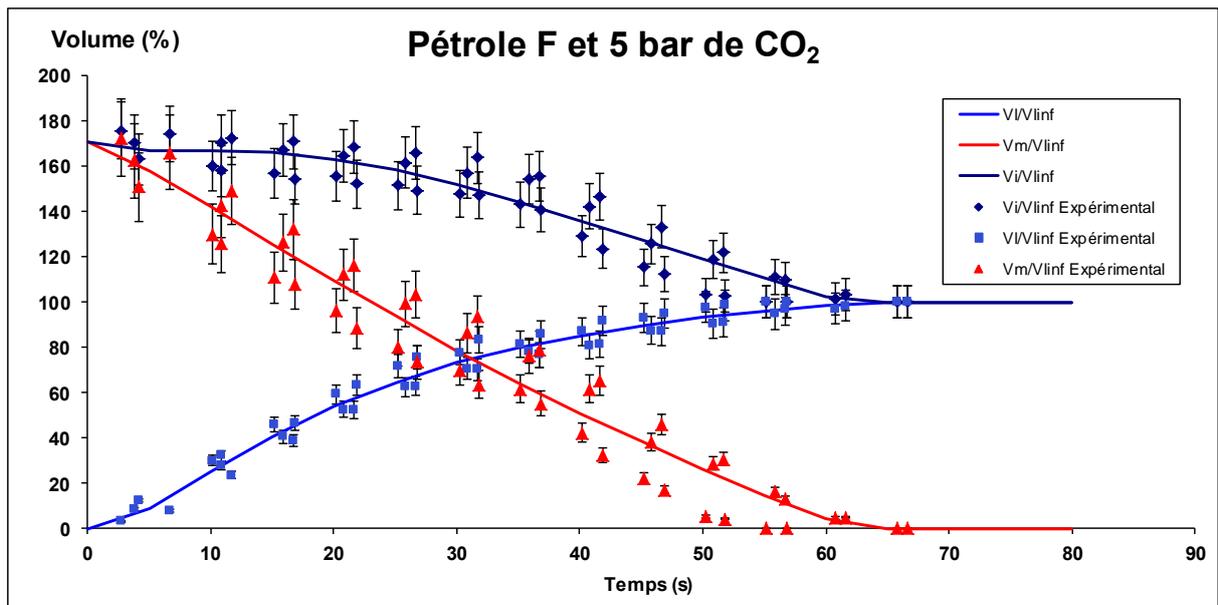


Figure III-34 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole F et 5 bar de CO₂

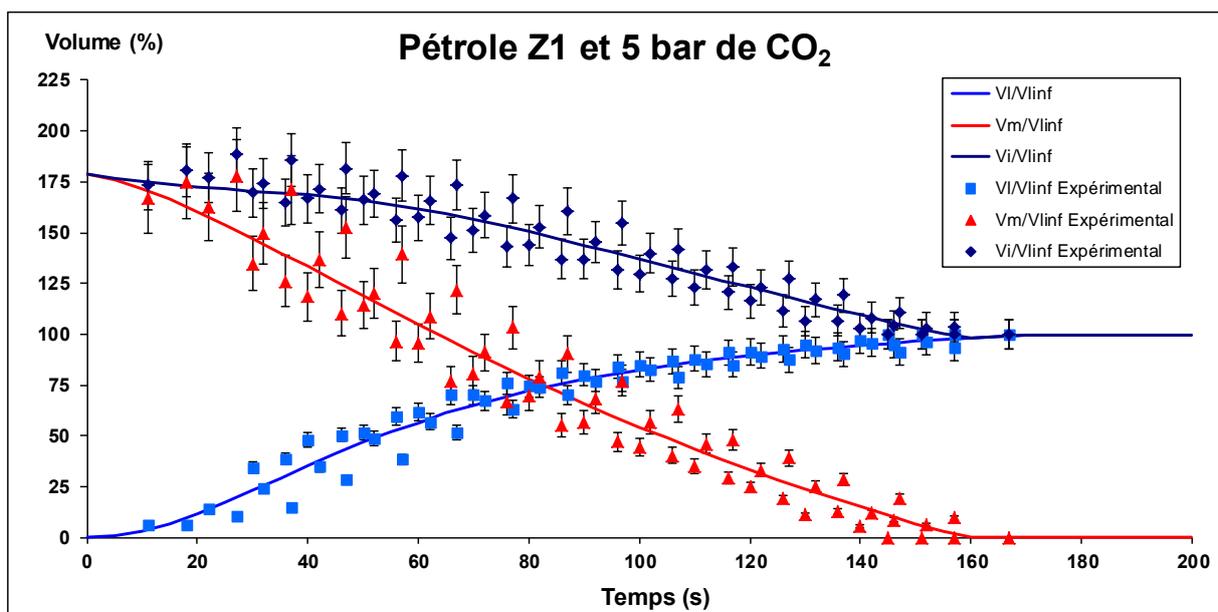


Figure III-35 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z1 et 5 bar de CO₂

7. Conclusion

Le pétrole est un fluide complexe et évolutif, normalement visqueux et opaque. Les mousses formées dans les champs pétroliers, notamment dans les séparateurs gaz/liquide, sont des mousses très complexes formées par la dépressurisation du fluide et la désorption du gaz solubilisé présent dans le réservoir. L'utilisation des tests classiques pour l'étude des mousses pétrolières n'est pas indiquée puisque ces méthodes elles sont généralement basées sur l'agitation et le mélange ou l'injection et le bullage de gaz dans le liquide. Pour cette raison,

nous avons développé un test de moussage par dépressurisation consistant en une cellule de vieillissement pour saturer le pétrole et un système des vannes qui permettent de créer la perte de charge nécessaire pour assurer la reproductibilité du test.

Ensuite, nous avons validé la méthodologie nécessaire pour l'application du test (le protocole de mesure, les conditions d'éclairage, le temps de saturation et le type d'agitation, la possibilité de réutilisation des fluides déjà testés) qui nous permet d'obtenir des résultats reproductibles en termes d'évolution de la mousse (évolution du volume de mousse normalisé en fonction du volume de liquide normalisé).

Avec la définition d'un nouveau paramètre, V_m^0 ou volume de mousse maximale, nous pouvons normaliser les courbes et corriger l'échelle du temps pour montrer que les cinétiques de cassage sont reproductibles et comparables.

Après la normalisation des cinétiques de cassage, nous avons testé différents modèles mathématiques pour arriver à corréliser les résultats expérimentaux. Les modèles utilisés dans les systèmes aqueux généralement formés par agitation ou bullage (modèles basés sur des exponentielles décroissantes), ne permettent pas un ajustement satisfaisant des données expérimentales. Nous avons constaté que les cinétiques de cassage observées dans les mousses pétrolières formées par dépressurisation ont une forme sigmoïde. Pour cette raison, nous avons décidé d'utiliser des modèles de type sigmoïdes. De tous les modèles testés (équation de Hill, Verhulst, Richards, Logistique) le modèle le plus approprié a été le modèle Logistique.

Grâce à ce modèle Logistique, nous pouvons comparer les différents pétroles en termes de démoussage mais on peut aussi estimer la moussabilité des pétroles en exprimant le paramètre V_m^0/V_l^{inf} , qui nous indique la quantité maximale de mousse que l'on peut former dans les conditions utilisées. Ce modèle est aussi valable pour décrire l'évolution du liquide libre et du volume total.