

MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE

1. Produits

Une des spécificités de ce travail a été la volonté de travailler avec des systèmes réels, en l'occurrence des bruts pétroliers de diverses compositions représentatifs autant que possible de la diversité de la production actuelle. Pour cela, différents pétroles ont été testés par l'évaluation de leurs propriétés moussantes dans les conditions de l'exploitation. Un autre point important de cette étude a été de travailler avec une variété d'additifs anti- ou démoussants de caractéristiques physico-chimiques variées. La nomenclature utilisée est résumé dans l'ANNEXE 1 et les caractéristiques physico-chimiques des différents fluides sont rassemblées dans l'ANNEXE 2.

1.1. Pétroles

Le pétrole est un liquide hétérogène d'origine fossile, composé d'un mélange d'hydrocarbures, d'eau (sous forme d'émulsion ou libre), de sels et gaz. A partir du pétrole on obtient différentes coupes organiques qu'on peut ensuite utiliser pour l'obtention de l'énergie (GPL, essence, gazole, kérosène, fioul domestique, etc.), des produits pour la pétrochimie (naphta), des lubrifiants, des cires, des résines et du bitume (Newbery et Thierry [2007], Boy de la Tour [2004], Meléndez [1982]).

1.1.1. Origine du pétrole

Le pétrole est un produit de l'histoire géologique et biologique d'une région. En effet, il est le résultat de la dégradation de la matière organique déposée dans les bassins sédimentaires. Trois évènements sont fondamentaux pour la formation du pétrole :

- L'accumulation de matière organique d'origine végétale. Le dépôt de la matière organique dans des strates sédimentaires est nécessaire pour la formation des bruts. Une fois que cette matière est déposée, elle est couverte par de nouvelles strates qui la piègent.
- La transformation de cette matière sous l'effet de la température et de la pression. Ici on peut différencier trois étapes : la diagénèse, la catagenèse et la métagenèse. La diagénèse commence dès la sédimentation de la matière organique (à température ambiante) jusqu'à 65°C. Dans cette étape arrivent les premières transformations (notamment l'élimination des produits solubles, comme les sucres, ainsi que

l'élimination de N et O sous forme de NH_3 , H_2O et CO_2). On trouve aussi l'action bactérienne en conditions anaérobiques qui a comme résultat la formation de CH_4 . Le résidu organique (appelé kérogène) devient de plus en plus concentré. Dans cette étape il n'y a pas de formation d'hydrocarbures.

La deuxième étape est la catagenèse, qui commence à des températures entre 65 et 150°C. Cette étape correspond à la distillation du kérogène et, en conséquence, à la génération des hydrocarbures (avec un maximum de formation entre 90 et 110°C) par la rupture des molécules organiques. Quand la température et la pression augmentent, la distillation et le cassage des molécules organiques et des hydrocarbures en autres molécules plus simples se poursuit jusqu'à la formation de gaz (du méthane au pentane). Les différents types d'hydrocarbures qui sont générés dépendent de la composition de la matière organique d'origine. On peut différencier quatre types de kérogènes en fonction de la quantité de C et H. De cette façon, un kérogène de type I (qui est riche en H) va générer plus de pétrole qu'un kérogène de type IV (pauvre en H) qui tend à la formation de charbon.

La dernière étape est la métagenèse (entre 150 et 200°C) pendant laquelle on obtient la destruction des hydrocarbures. La formation de CH_4 devient de plus en plus importante et la quantité d'hydrocarbures liquides diminue. De plus, le kérogène résiduel se transforme en gaz (partie la plus volatile) et en charbon (notamment du graphite).

- Le piégeage de la matière transformée. Normalement, on ne trouve pas de pétrole et de gaz dans la roche de formation (roche mère). Une fois créé, le pétrole occupe l'espace poreux de la roche et ensuite il migre sous l'action des forces de pression et de capillarité. On peut alors différencier deux types de migration. La migration primaire du pétrole (et du gaz) de la roche mère vers les strates poreuses supérieures. La migration secondaire se déroule dans les roches réservoirs. Les fluides vont migrer dans des zones de pression plus faibles au travers des pores. Cette migration se termine quand les fluides rencontrent une strate de roche non poreuse et non perméable (piège) où ils vont s'accumuler en se séparant en fonction de leur masse volumique (voir Figure II-1).

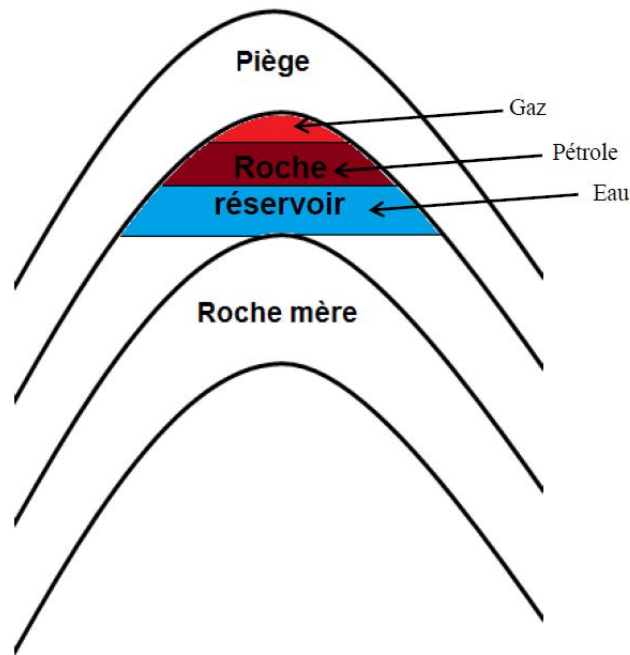


Figure II-1 Schéma simplifié de l'accumulation du pétrole dans la roche réservoir

1.1.2. Composition du pétrole

La composition du pétrole est très variable selon son origine (Wauquier [1994]). Le pétrole contient un très grand nombre de structures différentes constituées principalement par du carbone et de l'hydrogène. En effet, les pétroles contiennent autour de 85% en masse de carbone et 13% d'hydrogène ainsi que de l'azote (0,2%), du soufre (entre 0 et 0,2%) et d'autres espèces chimiques (de l'oxygène, des métaux, etc.). Tous ces éléments forment une gamme de structures chimiques très différentes qui définissent les propriétés du pétrole (des alcanes linéaires et ramifiés, des alcènes, des cycloalcanes, des hétérocycles, des aromatiques et des structures plus complexes contenant des hétéroatomes).

Normalement, cette composition s'exprime en fonction de la définition des fractions regroupant un certain nombre de structures chimiques qui présentent des similitudes. Il existe deux moyens de caractériser un pétrole : en fonction du point d'ébullition des familles (par distillation fractionnée) ou en fonction de la solubilité dans différents solvants (analyse SARA).

L'analyse SARA fait la différenciation du pétrole en quatre familles : les Saturés, les Aromatiques, les Résines et les Asphaltènes. Cette analyse est faite par extractions successives dans différents solvants. Dans une première étape, on sépare les asphaltènes des autres fractions en ajoutant un excès d'alcane léger. On obtient un produit précipité (les asphaltènes) et un produit dissous (les maltènes). Ensuite, les maltènes sont fractionnés par chromatographie liquide avec différents supports polaires (silice) et différents solvants de

polarité croissante. Dans la section 2.7.2, on détaille la procédure de cette analyse. Il faut noter que dans la fraction des saturés on peut trouver des n-alcanes et des iso-alcanes ainsi que des cycloalcanes appelés également naphènes. Dans la fraction des aromatiques, on trouve le benzène et tous ses dérivés avec un ou plusieurs noyaux benzéniques. Dans la famille des résines, on trouve des composés très polaires avec de longues chaînes d'alcanes (Figure II-2). Ces composants peuvent contenir des cycles et des hétérocycles ainsi que des atomes d'azote, oxygène, soufre ou des métaux lourds (Ni, V). Leur masse moléculaire peut dépasser 1000 Dalton. En dernier, on trouve les asphaltènes qui sont des composés très polaires avec des structures très complexes (notamment formées par l'accumulation de feuillets polyaromatiques condensés reliés par des chaînes saturées) et qui contiennent des hétéroatomes, tout comme les résines (Figure II-3). Leur masse moléculaire varie entre quelques milliers de Dalton et 10^6 Dalton, selon leur état d'agrégation.

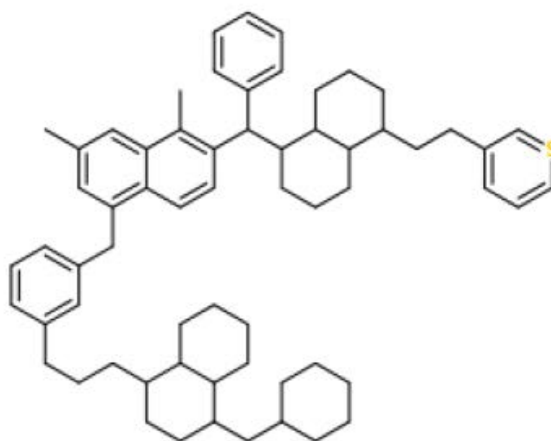


Figure II-2 Exemple de la structure d'une résine

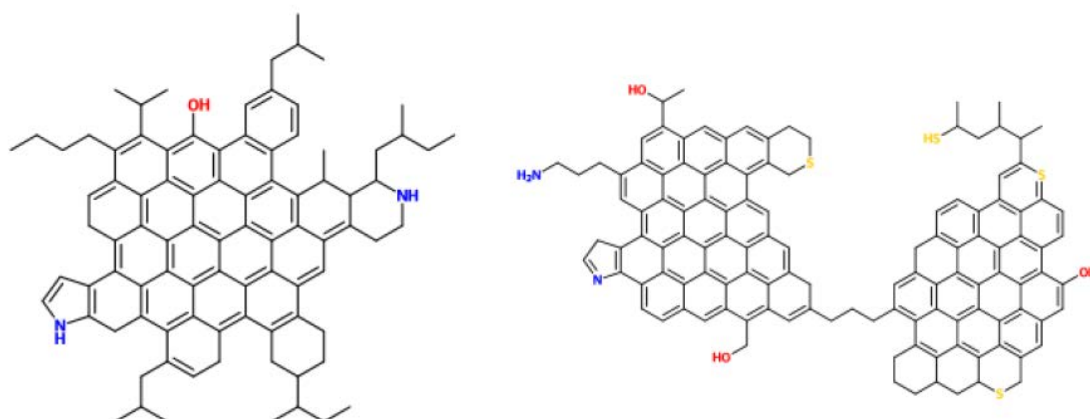


Figure II-3 Exemple de la structure des molécules d'asphaltènes

Notons que le pétrole peut contenir une quantité non négligeable de composés basiques (composés azotés) et acides, notamment des acides dits « naphténiques » qui d'une manière générale englobent tous les acides carboxyliques contenus dans le pétrole brut, y compris les acides acycliques et aromatiques. Ces acides sont en fait des intermédiaires issus de la biodégradation des hydrocarbures (Saab [2011]).

D'autre part, avec la distillation fractionnée on sépare le pétrole en différentes fractions en fonction de la température d'ébullition. On fait deux distillations consécutives. La première est une distillation atmosphérique où l'on obtient les fractions principales (voir Figure II-4). Ensuite, le résidu de cette distillation est introduit dans une deuxième colonne à pression réduite. La fraction récupérée est appelée distillat sous vide et la fraction la plus lourde est le résidu sous vide.

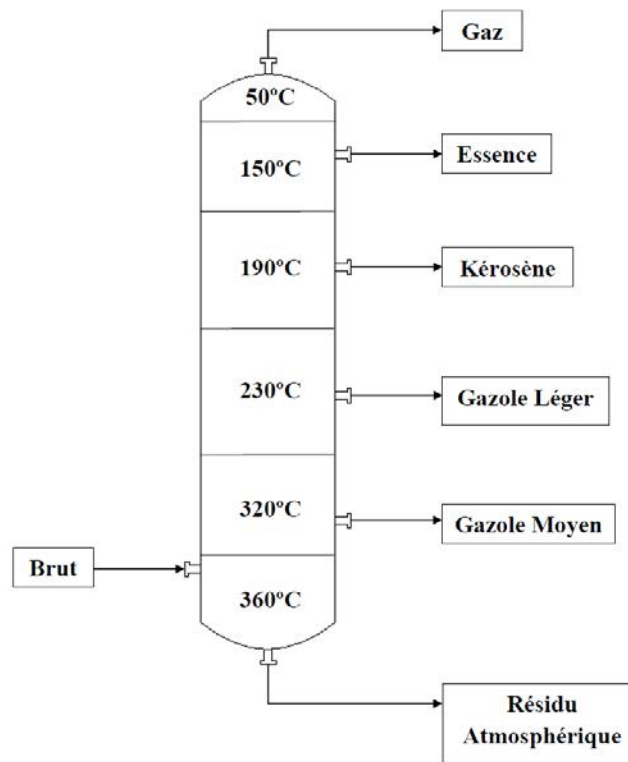


Figure II-4 Schéma simplifié de la distillation atmosphérique

1.1.3. Evolution de la vie d'un champ pétrolier

L'extraction du pétrole n'est pas une opération facile. En effet, la production d'un champ pétrolier est une opération qui coûte très cher en termes de temps, de technologie et d'économie. La première étape est la découverte d'un gisement de pétrole. Une fois que cette découverte est confirmée par l'installation de différents puits de forage, appelés puits de développement, on peut passer à l'exploitation du champ.

L'extraction du pétrole se fait selon divers procédés au cours de la vie du champ. Au début, la production du pétrole se fait grâce à la différence de pression entre le gisement et la pression atmosphérique. Dans un premier temps, cette différence suffit pour permettre l'extraction du pétrole. Avec ce type de récupération (appelée récupération primaire) on peut récupérer entre 5 et 25% du pétrole contenu dans le réservoir. Ensuite, au cours du temps, cette différence de pression devient de moins en moins importante et donc la production diminue. Pour pouvoir continuer à extraire le pétrole il faut donc augmenter la pression dans le gisement de façon artificielle. C'est alors que l'on utilise la récupération secondaire qui consiste à injecter de l'eau ou du gaz dans le gisement via des puits d'injection pour améliorer la récupération (on parvient alors à extraire jusqu'à 35% du pétrole). Enfin, quand le maintien de pression n'est plus suffisant pour extraire le pétrole qui reste coincé dans les pores de la roche sous l'effet des forces capillaires et que la production décroît de nouveau, on peut utiliser des techniques dites de « récupération améliorée » (EOR pour « Enhanced Oil Recovery ») dont le but est de stimuler les champs pétroliers afin de produire le gisement au maximum. Ces techniques comprennent l'injection d'eau chaude ou de vapeur d'eau (pour les huiles lourdes et extra-lourdes), l'injection de N₂ ou de CO₂, ainsi que des techniques dites d'EOR chimique. Parmi ces dernières, les pétroliers testent des procédés de récupération basés sur l'utilisation de solutions de polymères de type polyacrylamides pour augmenter la viscosité de l'eau injectée, l'injection d'alcalins (pour réduire l'adsorption et former des composés tensioactifs in situ avec les composés acides du pétrole qui vont abaisser la tension interfaciale), l'injection de solutions de tensioactifs (généralement des formulations de tensioactifs anioniques à la salinité optimale pour obtenir des tensions interfaciales ultra-basses inférieures à 10⁻² mN/m) ou des combinaisons de ces différents procédés.

Si on montre graphiquement l'évolution de la production d'un gisement au cours du temps (voir Figure II-5), on peut voir qu'il existe un maximum de production (le pic de production) après lequel la production diminue. On peut atteindre un deuxième pic de production grâce à l'utilisation des techniques de récupération assistée (EOR).

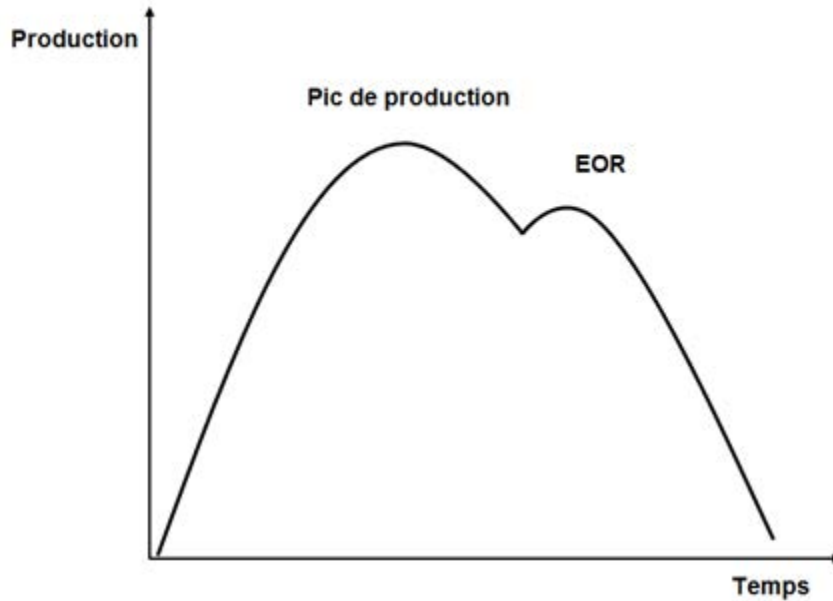


Figure II-5 Evolution type de la production d'un champ pétrolier

D'autre part, l'évolution des champs n'est pas seulement caractérisée par une évolution de la production. Il existe aussi une évolution chimique du fluide pétrolier. En effet, plus le champ est âgé, plus le pétrole qu'on produit sera lourd. Cela se traduit par une évolution des ratios de gaz/pétrole (appelé GOR ou « Gas to Oil Ratio ») et de la quantité d'eau de production associée. De plus, l'utilisation d'additifs chimiques (biocides, produits anticorrosion, anti-hydrates, désémulsifiants...), et de techniques d'injection de gaz ou d'eau pour améliorer la production a aussi comme conséquence un changement de la composition du brut à la sortie des puits.

Donc il faut noter qu'un gisement pétrolier est un système « vivant » qui évolue au cours du temps en termes de production comme de composition et, en conséquence, le pétrole obtenu dans le même gisement au cours de deux échantillonnages à des temps d'exploitation différents n'aura pas les mêmes propriétés physiques ni la même composition chimique, ce qui rend très difficile voire impossible la prédiction du comportement d'une exploitation pétrolière sur toute sa durée.

1.1.4. Echantillons de bruts pétroliers testés

Nous avons utilisé des pétroles présentant des propriétés différentes en termes de viscosité, de densité ($^{\circ}$ API), mais également de teneur en asphaltènes, d'acidité ou de basicité). On a vérifié avec une mesure de teneur en eau que toutes les huiles utilisées étaient déshydratées ($<0,5\%$ H_2O). Des analyses systématiques (décrites ci-après dans le chapitre méthodes) de masse volumique, viscosité, teneur en eau, point d'apparition des paraffines et de tension

superficielle ont été réalisées. Avec certains échantillons disponibles en quantités plus importantes (F, Z1, M2 et D), nous avons également réalisé des analyses de composition (analyses réalisées par le service Physique et Analyse de IFPEN : analyses Carburane, SARA, TAN et TBN détaillées plus loin).

La nomenclature suivante est utilisée pour les échantillons de bruts pétroliers utilisés dans ce travail :

- F : il s'agit d'un pétrole de la région parisienne. C'est une huile légère non asphalténique et légèrement paraffinique.
- Z1 : c'est un pétrole moyen saoudien asphalténique et légèrement paraffinique.
- Z2 : ce pétrole correspond en fait au pétrole Z1 vieilli, ce qui se traduit par une perte des composés légers.
- M1 : il s'agit d'un brut lourd d'Amérique du sud asphalténique et légèrement paraffinique.
- M2 : il s'agit du même brut que le M1, mais prélevé sur champ à une date ultérieure à M1.
- D : c'est une huile lourde et très asphalténique d'Amérique du sud.

1.1.5. Coupes pétrolières

Nous avons également utilisé certaines coupes pétrolières issues de procédés de raffinage. Notons que certaines de ces coupes pétrolières ont été utilisées pour la dilution du pétrole D qui reste extrêmement visqueux à la température ambiante.

- Solane 100-120 : coupe essence non aromatique fournie par Total Solvants.
- Hydroseal G250H : coupe gazole non aromatique fournie par Total Solvants

Les propriétés de ces coupes en densité (mesurée avec une incertitude de $0,01 \text{ kg/m}^3$) et viscosité cinématique (données de Total Solvants) sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau II-1 Propriétés des coupes pétrolières (données fournies par le fabricant)

Coupe	$\rho^{20^\circ\text{C}} \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$\nu^{20^\circ\text{C}} \text{ (cSt)}$
Solane 100-120	727,0	0,7
Hydroseal G250H	809,2	5,8

1.2. Phases aqueuses

Quelques tests de moussage ont également été réalisés sur des phases aqueuses. Deux types de solutions aqueuses ont été testés :

- Eau distillée avec différentes concentrations de Sodium Dodécyl Sulfate (SDS, fournie par Alfa Aesar) jusqu'à la concentration micellaire critique (CMC) dans l'eau ($C_{CMC}=8 \times 10^{-3}$ M).
- Mélange d'eau distillée et de glycérol (glycérol bidistillé 99,5%, fourni par Prolabo) 1:1 en poids avec SDS à la concentration de 8×10^{-3} M dans la phase aqueuse.

1.3. Additifs antimousses et dé moussants

La majorité des additifs antimousse ou dé moussant sont à base de Polydiméthylsiloxanes (PDMS). Les polyorganosiloxanes (les huiles silicones en général) sont des composants polymériques de silice et oxygène qui forment des chaînes ou des réseaux. Les PDMS sont un type spécial de silicone dont les valences restantes sont occupées par des groupes méthyles. Ces silicones sont les plus communes et elles sont obtenues d'après l'hydrolyse du diméthylchlorosilane en présence d'un excès d'eau :

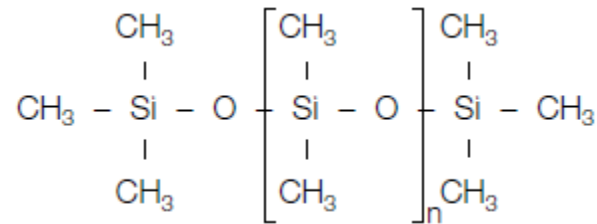
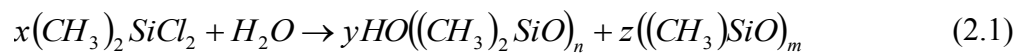


Figure II-6 Structure générale des PDMS

Où les coefficients x, y et z sont les quantités de diméthylchlorosilane, PDMS linéaire et PDMS cyclique respectivement, et les coefficients n et m sont les longueurs de chaîne pour les PDMS linéaires et cycliques respectivement (avec n entre 20 et 50 et m entre 3 et 5).

Par contre, ces oligomères sont très petits pour la majorité des applications donc il est nécessaire d'augmenter leur taille. Pour les PDMS linéaires, on utilise la condensation linéaire pour augmenter la taille de la chaîne de PDMS. La réaction de condensation est catalysée par différents acides et bases dont la formation des chaînes plus longues est favorisée en travaillant sous vide ou en augmentant la température.

Pour tester les effets antimousse et dé moussant des additifs, différentes huiles silicones commerciales ont été sélectionnées :

- Polydiméthylsiloxanes : Ce sont des silicones PDMS de différentes masses molaires et viscosités cinématiques.

Tableau II-2 Propriétés des silicones PDMS (données fournies par le fabricant)

Nom	ρ (kg/m ³)	ν (cSt)	M_m (g/mol)	Fournisseur
S1	970	1000	40000	Bluestar Silicones
S12	970	5000	50000	Bluestar Silicones
S2	970	12500	80000	Bluestar Silicones
S3	973	60000	125000	Bluestar Silicones
S4	973	500000	150000	Bluestar Silicones

- Polydiméthylsiloxanes avec fonctions OH (groupes hydroxyles) : ce sont également des PDMS mais avec des groupes fonctionnels hydroxyles.

Tableau II-3 Propriétés des silicones PDMS avec des groupes hydroxyles (données fournies par le fabricant)

Nom	ρ (kg/m ³)	ν (cSt)	M_m (g/mol)	Fournisseur
SOH1	973	14000	77000	Bluestar Silicones
SOH2	973	50000	110000	Bluestar Silicones
SOH3	973	135000	144282	Bluestar Silicones

- Fluoroalkyl silicones : ce sont des silicones halogénées.

Tableau II-4 Propriétés des fluoroalkyl silicones (données fournies par le fabricant)

Nom	ρ (kg/m ³)	ν (cSt)	Fournisseur
FS1	1120	20000	Momentive
FS2	1248	10000	Dow Corning

- Formulations expérimentales ou commerciales : Nous avons utilisé un certain nombre de produits en développement pour les mousses aqueuses, principalement fournis par Bluestar Silicones. Du fait de la confidentialité de ces informations, nous ne disposons malheureusement pas de détails sur leurs composition ou caractéristiques physico-chimiques précises. Dans tous les cas, ce sont des PDMS ou des mélanges de PDMS avec des particules de silice. Le produit S9 est quant à lui une formulation commerciale à base de PDMS utilisée sur site comme désémulsifiant et antimousse pour les pétroles bruts.

Tableau II-5 Autres additifs

Nom	Caractéristiques	Fournisseur
S5	PDMS modifié	Bluestar Silicones
S6	PDMS avec des particules solides	Bluestar Silicones
S7	PDMS avec des particules solides	Bluestar Silicones
S8	PDMS avec des particules solides	Bluestar Silicones
S9	PDMS modifié	Momentive
S10	Emulsion PDMS avec des particules solides	Bluestar Silicones
S11	Emulsion PDMS	Bluestar Silicones

1.4. Gaz

Différents gaz ont été testés, dont les propriétés sont données ci-après :

Tableau II-6 Propriétés des gaz fournis par Air Liquide

Gaz	Pureté (%)	$\rho^{15^{\circ}\text{C}, 1\text{atm}}$ (kg/m^3)	$\mu^{0^{\circ}\text{C}, 1\text{atm}}$ (Pa.s)	$Z^{15^{\circ}\text{C}, 1\text{atm}}$	Fournisseur
N ₂	99,999	1,1848	$1,66 \times 10^{-5}$	0,99971	Air Liquide
CO ₂	99,998	1,8714	$1,37 \times 10^{-5}$	0,99435	Air Liquide
CH ₄	95,000	0,6797	$1,03 \times 10^{-5}$	0,99802	Air Liquide

2. Méthodes d'analyses des fluides

Différentes méthodes ont été utilisées pour la caractérisation des fluides étudiés : rhéologie, densimétrie, détermination de la teneur en eau, détermination de la tension de surface et/ou interfaciale, détermination du point de cristallisation des paraffines et caractérisation chimique des pétroles.

2.1. Rhéomètre Haake RS150

Pour la caractérisation rhéologique des produits étudiés dans cette thèse, nous avons utilisé le rhéomètre Haake RS150. Cet appareil est un rhéomètre à contrainte imposée avec un palier à air pour éliminer le frottement et améliorer la résolution de la mesure. Ce type d'appareil est prévu pour utiliser différents types de géométries (plan-plan, plan-cône, cylindres coaxiaux, etc.) et il nous permet de faire des mesures à température contrôlée grâce à un bain thermostaté avec effet Peltier.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé des cylindres coaxiaux dont le cylindre extérieur, appelé stator ou godet, (type Z40 lisse avec un diamètre de 43,4mm) reste statique

alors que le cylindre intérieur, appelé rotor, (type Z40 lisse avec un diamètre de 40mm) crée la déformation. Les études ont été faites à trois températures différentes (20, 30 et 40°C) et à vitesse de cisaillement entre 0 et 1000 s⁻¹ en cycle de montée et descente (avec une durée de 500s par cycle). La précision de cet appareil sur la mesure de viscosité est de ±10%.

Les résultats ont été exploités sous forme de rhéogrammes (variation de la contrainte en fonction du cisaillement). Cette représentation nous donne une information sur le comportement du fluide et nous permet de le classifier : fluide newtonien (la contrainte est directement proportionnelle au taux de cisaillement et la viscosité est donnée par le rapport entre la contrainte et le taux de cisaillement) ou non newtonien (pas de réponse linéaire et donc on ne peut pas définir de valeur de viscosité absolue). Dans le cas des fluides utilisés, les pétroles et dilutions de pétroles ont montré des comportements newtoniens dans les conditions étudiées. Les résultats sont exploités en cisaillement décroissant parce qu'ils sont plus reproductibles (en augmentant la vitesse de cisaillement, on arrive à bien disperser les agrégats ou particules éventuellement présents dans le pétrole comme les cristaux paraffiniques ou les clusters d'asphaltènes et, en conséquence, on diminue l'erreur sur la mesure de viscosité).

2.2. Densimètre Anton Paar DMA 4500M

Les mesures de masse volumique des produits en fonction de la température ont été réalisées avec un densimètre Anton Paar DMA 4500M (voir Figure II-7). Ce type de densimètre utilise la technique des corps oscillants. Dans la cellule de mesure, qui a un volume constant et connu, nous injectons le liquide et des vibrations non amorties se produisent dont la fréquence dépend de la masse injectée. Cette appareil nous permet de faire des mesures de masse volumique entre 0 et 3 g/cm³ avec une précision de 5x10⁻⁵ g/cm³. Il permet aussi des mesures en température (entre 0 et 90°C avec une précision de 0,03°C). Des vérifications à l'air sont faites systématiquement avant la mesure et après le nettoyage pour vérifier la validité des valeurs obtenues.

Les mesures ont été faites entre 20 et 60 °C. Dans le cas des pétroles, il faut être vigilant à ne pas dépasser la température à laquelle les composés les plus légers commencent à s'évaporer. Ce point critique est généralement identifiable par un écart à la linéarité sur les points correspondant aux températures les plus élevées.



Figure II-7 Densimètre Anton Paar DMA 4500M

2.3. Teneur en eau par dosage Karl-Fischer

La teneur en eau dans un pétrole peut être très importante et varier selon le vieillissement ou la provenance du brut. C'est une des analyses essentielles faites sur les bruts.

Il existe plusieurs façons de faire cette mesure mais la plus simple et rapide est le dosage Karl-Fischer (KF). Le Metrohm 787 Titrino nous permet de faire des mesures de teneur en eau par titrage potentiométrique pour des valeurs de 0,1 jusqu'à 100 % en volume. La réaction du titrage est la suivante:



Où RN désigne la base utilisée.

L'injection de la solution titrante est contrôlée suivant les mesures obtenues par une électrode. L'appareil déduit la teneur en eau du pétrole à partir du poids de l'échantillon injecté et du volume de solution titrante injectée, tout cela dans un milieu diluant composé de 1/3 de toluène, 1/3 de dichlorométhane et 1/3 de méthanol.

Pour faire une mesure de teneur en eau, on pèse une seringue de précision contenant le produit à tester (on note avec précision la masse en mg) et ensuite on injecte deux ou trois gouttes de pétrole dans la cuve d'analyse. On refait la mesure de poids de la seringue en notant la quantité de produit injectée. Ensuite, on introduit la valeur de la quantité de pétrole dans l'appareil (en mg) et on démarre l'analyse. L'appareil de mesure Karl-Fischer nous donnera la teneur en eau dans le produit injecté en % poids. On refait cette mesure deux ou trois fois pour bien vérifier la valeur. La teneur en eau est la moyenne de ces mesures. Dans le cas des pétroles très visqueux, on dilue l'échantillon dans un mélange de 1/3 de méthanol et 2/3 de dichlorométhane (avec une teneur en eau inférieure à 0,2% pour les diluants).

Cet appareil nous permet de mesurer des concentrations d'eau allant 0,1 à 100%, avec une précision de 0,05% pour des valeurs de teneur en eau supérieures à 1%, et une précision de 0,1% en deçà.



Figure II-8 Dosage Karl-Fischer Metrohm 787 Titrino

2.4. Tensiomètre à goutte Krüss DSA 25

Pour les mesures de tension superficielle, nous avons utilisé le tensiomètre à goutte Krüss DSA25. Cet appareil permet de mesurer des tensions entre 0,01 et 1000 mN/m avec une précision de 0,01 mN/m.

Le tensiomètre à goutte calcule la valeur de la tension de surface à partir du profil d'une goutte formée à l'extrémité de l'aiguille. A ce point, la goutte est soumise à l'action de différentes forces antagonistes : la force capillaire et la force gravitationnelle. La force capillaire, par effet de la tension superficielle, imposera une forme sphérique à la goutte tandis que la force gravitationnelle tend à l'allonger. La résolution de l'équation de Young-Laplace (2.3) et le bilan de forces de capillarité et de gravité (2.4) permettent de remonter à la tension de surface de la goutte.

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad (2.3)$$

$$2\pi x \sigma \sin(\theta) = V(\rho_{goutte} - \rho_{milieu})g + \pi x^2 P \quad (2.4)$$

Où R et R' correspondent aux rayons de courbure de la goutte, g est l'accélération gravitationnelle, P est la pression due à la courbure de la goutte, V est le volume de la goutte, x est l'abscisse du point de la méridienne et θ est l'angle entre la méridienne (M) et l'axe des abscisses (voir Figure II-9) :

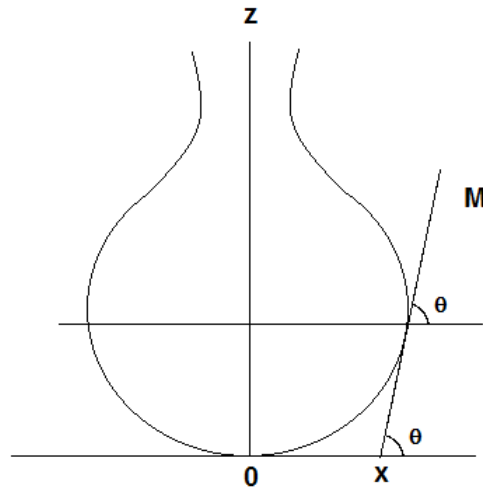


Figure II-9 Schéma d'une goutte pour la mesure de la tension de surface.

Pour les mesures de tension, on utilise des seringues jetables de 1 ml pour l'échantillon. Ensuite, on fixe l'aiguille de mesure propre après avoir mesuré son diamètre. On place la seringue dans le tensiomètre et puis on entre les valeurs de la masse volumique de l'échantillon, du milieu (s'il s'agit d'une mesure de tension superficielle on introduit la masse volumique de l'air) et du diamètre de l'aiguille. Ensuite, on positionne la cuve de mesure, on calibre l'image et on laisse tomber deux ou trois gouttes. Pour faire la mesure, on crée une goutte et on démarre l'acquisition (on enregistre une mesure de la tension tous les minutes pendant 4000 s).

Il faut noter que la mesure de la tension de surface pour les fluides complexes, comme c'est le cas des pétroles, n'est pas aussi facile que dans le cas des solutions aqueuses. Après la formation de la goutte, la surface subit une réorganisation jusqu'à l'atteinte d'un équilibre. Cette réorganisation a comme conséquence une variation de la tension de surface au cours du temps. De plus, la possibilité de l'accumulation d'agrégats à la surface (apparition de cristaux paraffiniques, clusters d'asphaltènes, présence de solides colloïdaux, etc.) peut compliquer la mesure de la tension. D'autre part, la formation des gouttes avec des fluides très visqueux nécessite un temps de stabilisation de la goutte dû aux forces visqueuses à la sortie de l'aiguille.

2.5. Tensiomètre à goutte Tracker (Teclis – IT Concept)

Cet appareil est également un tensiomètre à goutte mais il permet aussi de faire de la rhéologie interfaciale. On peut mesurer des tensions de surface entre 0,1 et 100 mN/m avec une précision de 0,1 mN/m. Il est aussi possible de travailler en température grâce à un bain thermostaté jusqu'à 80 °C.

Si on applique une déformation à une surface il y aura une variation dans la valeur de la tension superficielle. La résistance à ce changement d'aire est donnée par le module élastique de Gibbs-Marangoni, qui est défini comme la variation de la tension superficielle par unité de surface :

$$\varepsilon = \frac{d\sigma}{d \ln(A)} \quad (2.5)$$

Si on applique des cycles de compression-expansion avec une fréquence donnée (ω), la surface tendra à se réorganiser et elle produira un déphasage entre la variation de la surface et la réponse de la tension (angle de phase φ , Equation 2.7). Dans ce cas, le module devient un nombre complexe composée de deux parties : une partie réelle ou élasticité dilatationnelle, ε' , et une partie imaginaire ou viscosité dilatationnelle, ε'' :

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\omega\varepsilon'' \quad (2.6)$$

$$\tan \varphi = \frac{\omega\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.7)$$

Ce tensiomètre permet d'appliquer des déformations de surface sinusoïdales à une fréquence donnée en mesurant la variation de la réponse en tension superficielle et son déphasage avec la variation d'aire. Ainsi, il est possible de calculer les modules d'élasticité et viscosité de surface selon :

$$\varepsilon' = |\varepsilon| \cos \varphi \quad (2.8)$$

$$\varepsilon'' = \frac{|\varepsilon|}{\omega} \sin \varphi \quad (2.9)$$

La procédure suivie pour les mesures est identique à celle du tensiomètre Krüss DSA 25. Ici, on utilise une seringue de 1 ml en verre et une aiguille en acier inox. Par contre, la mesure des propriétés interfaciales des pétroles est plus compliquée. Après la création de la goutte, on la laisse reposer pendant 1500 s pour arriver à l'équilibre et ensuite, on commence les cycles de déformation sinusoïdale (dix oscillations à une fréquence de 0,1Hz et une déformation de surface de 8,7%). On répète ces cycles d'oscillations et de repos pendant 24h.

Différents études (Freer *et al.* [2005], Alexandrov *et al.* [2009]), montrent la difficulté d'avoir des mesures de rhéologie interfaciale dans les cas des fluides visqueux (comme c'est le cas du pétrole) à cause de la présence des forces visqueuses qui jouent un rôle majeur dans la déformation de la goutte et, en conséquence, l'expression de la loi de Young-Laplace n'est plus valable. D'autre part, la possibilité de l'accumulation ou l'ancrage de certains composants à la surface (comme c'est le cas avec les microcristaux paraffiniques) peut empêcher une mesure pertinente de la réponse (Quintero [2008]).

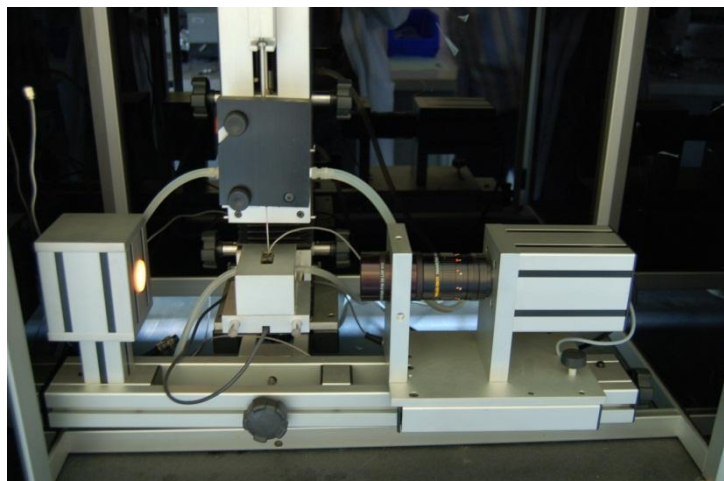


Figure II-10 Tensiomètre à goutte Tracker IT Concept

2.6. Micro-Calorimètre DSC1 Mettler Toledo

L'analyse enthalpique différentielle à balayage ou DSC (Differential Scanning Calorimetry) est basée sur la mesure de l'échange de chaleur entre un échantillon et une référence en fonction du temps ou de la température (thermogramme). Cette représentation est liée aux processus d'échange thermique pendant les transitions entre états de la matière. On peut utiliser ce type de mesures pour analyser la présence des paraffines dans les pétroles en déterminant la température de cristallisation de ces paraffines.

Nous avons utilisé une DSC1 Mettler Toledo qui permet de mesurer le flux de chaleur entre une cellule contenant l'échantillon (quelques mg) et une autre cellule de référence (généralement vide). Cet appareil peut travailler entre -80°C et 500°C avec des vitesses de réchauffement ou de refroidissement comprises entre 0,01 et $180^{\circ}\text{C}/\text{min}$ grâce à un intracooleur. Un débitmètre permet de réguler le balayage d'azote à $50\text{ ml}/\text{min}$ pour assurer un flux de gaz neutre et homogénéiser la température à l'intérieur du four et un deuxième débitmètre d'azote réglé à $200\text{ ml}/\text{min}$ permet d'éviter la condensation autour du four.

Un échantillon d'environ 10 mg est précisément pesé dans un creuset et placé dans le four calorimétrique. La méthode consiste à étudier la réponse de l'échantillon pendant des essais de refroidissement et réchauffement. L'échantillon est chauffé à 50°C pendant 5 minutes pour bien s'assurer que toutes les paraffines soient fondues. Ensuite, on refroidit à une vitesse constante ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) jusqu'à -10°C . Après 3 minutes à cette température, on réchauffe à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 25°C .

La présence des paraffines dans le pétrole est observable grâce à la présence d'un signal exothermique pendant le refroidissement qui correspond à la température de cristallisation des paraffines.



Figure II-11 DSC Mettler Toledo

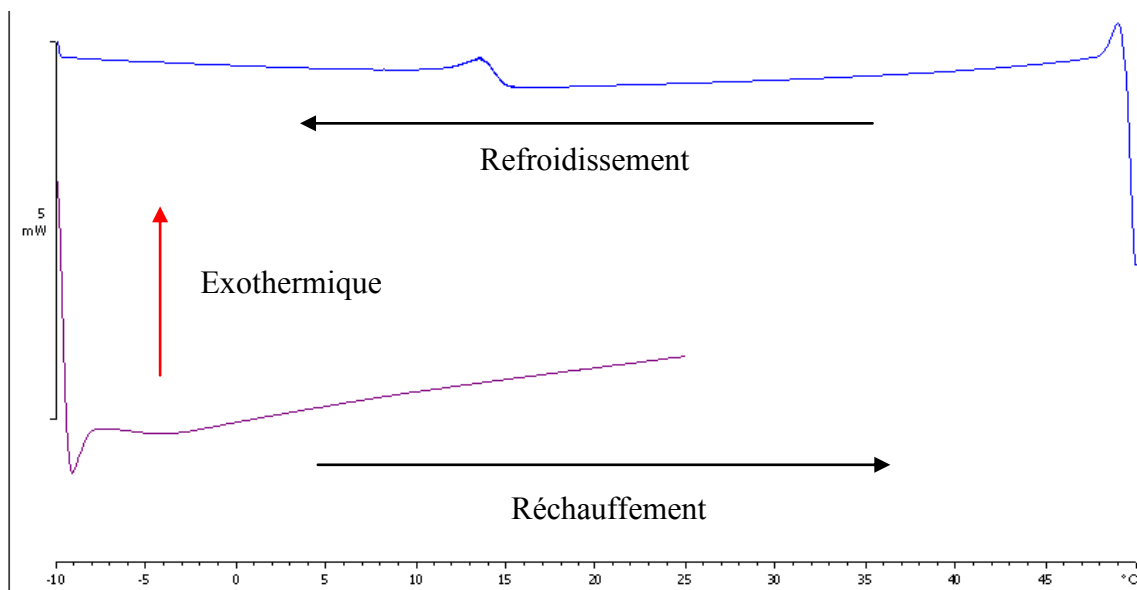


Figure II-12 Exemple de thermogramme obtenu pour le pétrole Z1

2.7. Analyse chimique des pétroles

Les pétroles F, Z1, M2 et D ont été analysés selon une maquette d'analyse habituellement employée pour les bruts pétroliers à IFPEN. La première étape consiste à séparer les composants les plus légers des composants les plus lourds. Pour cela, on réalise une distillation préparatoire en suivant la norme ASTM D-2892-13 pour les pétroles légers afin d'obtenir la fraction avec un point d'ébullition inférieur à 344°C. Pour les pétroles lourds, il faut ajouter une distillation sous vide selon la norme ASTM D-5236-13 pour la fraction lourde. Les analyses faites ensuite sont les suivantes :

2.7.1. Carburane

Il s'agit d'une chromatographie en phase gazeuse de la coupe de la distillation correspondant à $T_{eb} < 344^{\circ}\text{C}$. Cette chromatographie est composée d'une pré-colonne qui élimine les hydrocarbures avec $T_{eb} > 344^{\circ}\text{C}$ par rétrobalayage et puis une colonne capillaire de silice fondue greffée avec une phase stationnaire de méthyl silicone.

L'échantillon est élué avec de l'hélium comme gaz vecteur et les composants sont détectés avec un détecteur à ionisation de flamme. L'identification des éléments se fait en utilisant un logiciel de détection automatique de pics.

2.7.2. SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes)

Cette analyse est réalisée sur la coupe $+344^{\circ}\text{C}$. Elle différencie quatre fractions du pétrole selon leur solubilité. La procédure suivie dérive des méthodes ASTM (ASTM 2007) et AFNOR (NF T01-005 et NF T01-042).

La première étape est la séparation des asphaltènes par précipitation dans un alcane léger (du n-pentane au n-heptane, en fonction de la norme). La différence entre les deux méthodes est la quantité d'asphaltènes que l'on obtiendra (plus l'alcane est long, moins on précipite d'asphaltènes). Dans la procédure IFPEN, on utilise le n-heptane comme diluant. Après le rinçage avec le n-heptane et une filtration postérieure, les asphaltènes sont récupérés par dilution dans du dichlorométhane.

La phase diluée dans l'heptane (appelée fraction maltènes) est injectée dans une colonne chromatographique avec de l'alumine et de la silice activées. La séparation des familles se fait par extractions successives. La fraction saturée est éluée de la colonne par circulation de n-heptane. La fraction aromatique est ensuite éluée avec un mélange de n-heptane et de toluène. Enfin, les résines, qui sont les composés les plus polaires sont éluées avec un mélange de dichlorométhane, de toluène et de méthanol.

Les teneurs en saturés, aromatiques, résines et asphaltènes sont déterminées par pesée après évaporation des solvants.

2.7.3. TAN

L'acidité d'un brut est définie par le TAN (Total Acid Number) et elle est déterminée en utilisant la norme ASTM D-664-11a. Pour cela, un échantillon du pétrole est dilué dans le solvant de titration (composé de chloroforme ou toluène, 2-propanol anhydre et un peu d'eau distillée) et ensuite titré avec KOH en solution alcoolique par mesure potentiométrique.

2.7.4. TBN

L'alcalinité d'un brut est définie par le TBN (Total Base Number) et elle est déterminée en utilisant la norme ASTM D4739-11. Comme dans le cas du TAN, il s'agit d'une mesure potentiométrique en milieu alcoolique. Un échantillon est dilué dans un mélange de toluène, 2-propanol, chloroforme et une petite quantité d'eau distillée. La titration se fait avec HCl en milieu alcoolique.